ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 JUIN 1912.

PRÉSIDENCE DE M. LIPPMANN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE. — *Les avantages du Cercle méridien à réflexion et la question des petites planètes.* Note de M. G. **Bigourdan**.

Les instruments méridiens, tels qu'on les construit aujourd'hui, ne comportent pas des objectifs bien puissants ; les plus grands qui existent, ceux de Paris et de Greenwich, ont des objectifs de $0^m,24$ à peine d'ouverture, et ne permettent pas l'observation d'astres plus faibles que la 12e grandeur ; encore ces derniers s'observent-ils avec difficulté, faute de lumière.

En 1888 [1] j'ai proposé un *cercle méridien à réflexion* qui permettrait, dans les observations méridiennes, l'emploi d'objectifs de toute dimension, jusqu'à la plus grande, et par suite l'observation des astres les plus faibles que montrent nos lunettes.

Cet instrument, où la partie mobile est réduite au minimum, se compose de deux organes essentiels : 1° une lunette ; 2° un miroir [2] placé devant cette dernière, de manière à renvoyer vers elle, suivant l'axe optique, les rayons lumineux venus des astres.

La lunette est fixe et placée dans le méridien ; elle peut être soit horizontale, soit

(1) *Comptes rendus*, t. 106, p. 998, 3 avril 1888.

(2) L'emploi d'un miroir pourrait prêter à la critique s'il s'agissait d'employer l'instrument à l'observation du Soleil, qui échaufferait inégalement les deux faces du miroir et le déformerait ; mais rien d'analogue ne peut se produire avec les astres faibles auxquels l'instrument est destiné. Il est évident aussi que le maniement du miroir devra être fait avec quelque soin, pour ne pas produire son déplacement par rapport au barillet qui le renferme.

inclinée, suivant les besoins ; mais la position horizontale se prête mieux à la facilité d'orientation, à la détermination des constantes.

Le miroir est lié aussi invariablement que possible à un robuste axe de rotation, analogue à celui d'un instrument méridien ordinaire, comme lui horizontal, et orienté Est-Ouest. La normale au miroir est perpendiculaire à cet axe de rotation ; un cercle gradué, dont le plan est perpendiculaire à cet axe, mesure les déplacements angulaires du miroir, et par suite les hauteurs des astres observés.

Les avantages de cette disposition sont nombreux ; comme ils ont été mis en évidence par le professeur H. H. Turner (¹), il ne paraît pas utile de les rappeler. Je veux seulement montrer ici ce que cet instrument permet de faire pour résoudre la question des petites planètes, une de celles qui sollicitent aujourd'hui l'attention des astronomes.

Le nombre des astéroïdes connus dépasse maintenant 800 ; il s'est accru rapidement (²), surtout lorsque, pour leur découverte, on commença d'employer la photographie (³).

Déjà, lorsque, vers 1860, leur nombre montait à 57, leur observation au moyen des équatoriaux exigeait beaucoup de temps. C'est alors que l'établissement de grands cercles méridiens à Greenwich et à Paris leva pour assez longtemps la difficulté, en permettant d'observer tous ces astres avec précision et rapidité. Grâce à une convention établie entre ces deux observatoires, les petites planètes étaient observées constamment, tout le long

(¹) *Monthly Notices*, t. LIV, p. 413.

(²) C'est ce que montre le Tableau suivant, qui donne le numéro de la dernière planète découverte au 1er janvier de chacune des années 1850, 1860, ... (colonne Pl.), avec le nombre de celles découvertes dans chaque décade d'années (Diff.), le nombre correspondant des planètes trouvées en France (Pl. fr.) et le pourcentage formé par celles-ci (P. 100).

Années.	Pl.	Diff.	Pl. fr.	P. 100.	Années.	Pl.	Diff.	Pl. fr.	P. 100.
1850....	(10)				1880....	(211)			
		47	18	38,3			76	13	17,1
1860....	(57)				1890....	(287)			
		52	7	13,4			165	97	58,7
1870....	(109)				1900....	(452)			
		102	30	29,4			243	3	1,2
1880....	(211)				1910....	(695)			

Ce Tableau ne tient compte que des petites planètes suffisamment observées, à l'époque de leur découverte, pour qu'on ait pu en calculer une orbite permettant de les retrouver dans la suite.

(³) La première planète découverte par la photographie est (323), trouvée par M. Max. Wolf à Heidelberg, le 20 décembre 1891.

de chaque mois, les observations se faisant à Greenwich de la nouvelle lune à la pleine lune, et à Paris, de la pleine lune à la nouvelle lune.

Ce fut ensuite du côté des calculs que vinrent les difficultés; et, vers 1890, quand le nombre des astéroïdes connus n'atteignait pas 300, certains astronomes paraissaient disposés à ne plus suivre ces astres. Fort heureusement, on ne s'arrêta pas à cette manière de voir, qui aurait conduit à un inextricable désordre; et la suite a bien montré tout ce que l'astronomie aurait perdu par l'adoption de cette solution négative [1].

C'est alors que notre Académie des Sciences mit au concours, pour le prix Damoiseau de 1894, le calcul approché et rapide des perturbations des petites planètes, de manière à représenter leur position à quelques minutes d'arc près, ce qui permettrait de les retrouver sans trop de difficulté à chaque opposition.

Le prix fut décerné à M. Brendel qui, après avoir développé certaines recherches théoriques de Gyldén, avait calculé des Tables pouvant servir à un grand nombre de petites planètes, du moins à celles dont le moyen mouvement ne présente pas de commensurabilité trop approchée avec celui de Jupiter. M. Brendel a perfectionné depuis ce premier travail, et il est sur le point d'en tirer d'importants résultats pratiques.

D'autres astronomes, comme M. Charlier, ont développé des méthodes analogues.

Dans un ordre d'idées parallèles, l'Académie des Sciences de Washington a confié au professeur A.-O. Leuschner le soin de construire des Tables sommaires pour le calcul des perturbations des petites planètes découvertes par Watson; et l'on a déjà publié de telles Tables pour 12 de ces astéroïdes [2].

On aperçoit donc une limite aux charges des calculateurs; mais il n'en est pas encore de même pour les observateurs, dont la tâche devient de

---

[1] Parmi les planètes découvertes depuis lors figurent incontestablement les plus intéressantes, comme celles qui sont ou en deçà de Mars ou au voisinage de Jupiter : la planète (433) Éros, dont l'orbite moyenne est intérieure à celle de Mars, vient de donner la parallaxe solaire avec une très grande précision; et quant à celles du groupe de Jupiter, aujourd'hui au nombre de quatre, elles rentrent dans un cas célèbre étudié par Lagrange; deux d'entre elles sont au delà de Jupiter : (588) Achille et (624) Hector.

[2] *Tables of minor planets discovered by James C. Watson.* Part I. *Mem. of the Nat. Acad. of Sc.* (Washington), Vol. X, Seventh Memoir, 1911. — Voici la liste des 12 planètes pour lesquelles ce Mémoire donne des Tables :

(93), (101), (103), (105), (115), (119), (128), (133), (139), (161), (174), (179).

plus en plus lourde. Aussi perd-on fréquemment certains astéroïdes, et parfois des plus intéressants ([1]), faute d'observations suffisantes.

Le plus souvent, c'est par la photographie qu'on les retrouve, et ce procédé tend à se systématiser de la manière suivante :

Le *Berliner Jahrbuch* publie, pour toutes les petites planètes, des éphémérides d'opposition ([2]), permettant de retrouver ces astres au moyen de lunettes photographiques à grand champ ([3]). Cela fait, c'est-à-dire la correction de l'éphéméride étant connue, la planète est observée aux équatoriaux.

C'est ce dernier travail, l'observation des petites planètes aux équatoriaux, qui absorbe aujourd'hui des efforts énormes (ainsi qu'on peut le constater en jetant les yeux sur le *Bulletin astronomique*, par exemple), et que l'emploi du cercle méridien à réflexion réduirait considérablement.

On a proposé, il est vrai, de ne faire qu'un petit nombre d'observations de chaque planète dans chacune de ses oppositions successives, mais ce n'est évidemment là qu'une solution précaire; et d'ailleurs l'ensemble du groupe présente déjà nombre d'astéroïdes assez intéressants pour qu'il soit utile de les suivre aussi longtemps que possible, en deçà et au delà de l'opposition.

On peut donc conclure, semble-t-il, que l'adaptation d'un puissant *cercle méridien à réflexion* à l'observation des petites planètes est très désirable : cela contribuerait efficacement à nous maintenir dans la position avanta-

---

([1]) Tel est le cas de la planète 1911 MT, qui paraît appartenir au type d'Éros; les observations recueillies jusqu'ici n'ont pas permis d'en calculer des éléments un peu sûrs.

([2]) Un grand nombre de ces éphémérides sont réduites à quatre positions seulement, espacées de 10 jours en 10 jours; il serait facile et utile de les étendre, par exemple pour que les observateurs puissent les interpoler facilement. D'ailleurs, on a donné souvent aussi des éphémérides plus étendues, et M. Giacobini en a publié un assez grand nombre en 1911. La méthode qu'il emploie pour corriger certains éléments, et qui est quelquefois en défaut, pourrait se combiner avantageusement avec celle de M. Brendel.

([3]) Ce moyen n'est guère employé aujourd'hui que par l'Observatoire de Heidelberg, muni de lunettes photographiques de grande ouverture et très lumineuses. L'Observatoire de Johannesburg l'emploie aussi pour les planètes australes. On pourrait l'étendre au moyen de lunettes moins puissantes ou moins lumineuses, mais en ayant soin d'imprimer à la plaque photographique un mouvement égal et contraire à celui de la planète, au moins en ascension droite. Ce mouvement est assez bien donné par l'éphéméride, et ainsi l'image de la planète se réduirait à peu près à un point, tandis que les étoiles donneraient de courtes lignes.

geuse que nous ont value dans la question, d'abord l'entreprise de l'*Atlas écliptique*, puis l'installation du grand cercle méridien de Paris en 1863.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Recherche et dosage des plus petites quantités de fluor dans les minerais, les eaux et les tissus vivants.* Note de MM. **Armand Gautier** et **Paul Clausmann**.

Le rôle que joue le fluor dans la nature reste encore très obscur. On sait que cet élément est abondant dans certains minéraux (apatite, fluorine, cryolithe, topaze, micas, etc.); il se dégage des fumerolles et terrains volcaniques; on l'a dosé dans quelques très rares eaux thermales chez les êtres vivants, on sait depuis longtemps qu'il existe dans les os et les dents, mais sa quantité et son rôle dans les autres tissus reste encore assez mal connu. Les méthodes pour le retrouver et le doser lorsqu'il n'existe dans une solution, un minéral ou un organe qu'en minime quantité sont très insuffisantes. Aucune n'a permis jusqu'ici de retrouver et doser avec certitude moins de 1^{mg} de fluor par litre d'eau, potable ou minérale, ou dans 100^{g} à 200^{g} d'un tissu végétal ou animal.

La méthode que nous allons faire connaître permet de suivre l'introduction du fluor dans l'économie par les matières alimentaires qui n'en contiennent que des traces et de déterminer sa localisation en chaque organe. Elle nous a servi à le doser dans l'eau de mer, l'eau potable et dans les minéraux, tels que l'apophyllite, où son existence a été mise en doute par des analystes éminents.

I. Avant d'exposer cette méthode, nous résumerons en quelques mots celles qui l'ont précédée, mais qui ne nous ont pas semblé suffisantes pour atteindre notre but.

La première en date est celle de Berzélius (1818) modifiée par H. Rose. Elle s'applique surtout aux minéraux siliceux. On les attaque au creuset de platine par un mélange de carbonates alcalins et de silice; on reprend par l'eau et de la liqueur on sépare la silice à chaud par le carbonate d'ammoniaque. On précipite ensuite le fluor à l'état de fluorure de calcium que l'on pèse. C'est une bonne méthode s'il s'agit de minéraux qui contiennent une proportion notable de fluor.

La méthode de Wœhler (1) perfectionnée par Frésénius (2) ne s'applique

(1) *Poggendorffs, Ann.*, 1839, p. 48.

(2) Frésénius, *Traité d'Analyse quantitative*, 7e édition française, p. 363.

guère qu'aux cas des minéraux décomposables par l'acide sulfurique. On additionne leur poudre de silice pure, on ajoute un léger excès d'acide et l'on pèse le fluorure de silicium formé. S'il s'agit de matières organiques on les incinère au préalable. Cette méthode, employée par Brandt et Tappeiner [1] pour le sang et les muscles, est infidèle pour de très faibles proportions de fluor d'après Frésénius lui-même.

En 1887, G. Tammann [2] publia quelques dosages de fluor dans les matières animales. Leurs cendres obtenues en présence de soude, mélangées ensuite de silice et d'acide sulfurique, donnent de l'acide fluosilicique qui, transformé en fluosilicate de potasse, est dosé alcalimétriquement [3]. Cette méthode laisse toutes les incertitudes des pertes relativement grandes lorsqu'il s'agit de très petites quantités, pertes dues aux traces d'humidité adhérentes aux appareils de verre et à la partie de l'acide fluosilicique resté dissous dans l'acide sulfurique employé. Nous ferons la même objection à la méthode publiée par A. Carnot en 1892, basée sur le dosage du fluosilicate de potasse [4]. Elle ne peut s'appliquer aux cas où la matière contient 1 ou 2 dix millièmes, ou même moins, de son poids en fluor.

C'est aussi un manque de sensibilité que nous reprochons à celle de Lasne [5] basée sur le même principe et aussi à celle donnée par F. Œttel [6] qui mesure le volume du fluorure de silicium dégagé par l'acide sulfurique et le corrige de celui de l'acide sulfureux résultant du charbon des matières organiques dont la calcination est toujours imparfaite.

H. Ost a essayé de doser le fluor dans quelques végétaux [7]. Il reprend leurs cendres par la méthode de Berzélius et Rose (*voir plus haut*) et, du fluorure de calcium précipité, dégage, par l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique qui attaque une lame de verre dont la perte de poids permet d'évaluer le poids du fluor. Cette méthode comporte d'assez nombreuses

---

(1) Brandt et Tappeiner, *Zeitsch. f. biolog. Chem.*, t. XXVIII, p. 518. La modification due à Zdarek (*Zeitsch. f. physiolog. Chem.*, t. LXIX, p. 127) n'ajoute pas à la précision. Ce dernier auteur a donné un certain nombre de dosages de fluor dans les organes humains.

(2) *Zeitsch f. phys. Chem.*, t. XII, p. 322.

(3) Voir une variante d'Offermann, et *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, t. XXIX, p. 615.

(4) A. Carnot, *Traité d'Analyse*, t. II, p. 394.

(5) *Bull. Soc. chim.*, 2e série, t. L, p. 167.

(6) *Zeistch. f. analyt. Chem.*, t. XXV, p. 505. Le procédé de Janasch (*Zeitsch. f. anorg. Chem.*, t. IX, p. 267) ne s'applique qu'aux fluorures décomposables par SO^4H^2.

(7) *Berichte d. deut. chem. Gesell.*, t. XXIX, p. 151.

causes de pertes, très sensibles s'il s'agit de quantités inférieures à 1 milligramme.

M. P. Carle a donné, en 1907, un procédé basé, comme le précédent, sur la gravure du verre dont il apprécie l'intensité d'après une échelle de types ([1]) Il ne l'a appliqué qu'aux eaux minérales dont il précipite le fluor par l'acétate de baryum en liqueur légèrement acétique. Cette méthode n'est ni très sensible, ni très précise, ni générale.

II. *Études préliminaires. Concentration du fluor.* — L'origine de ces recherches a été la nécessité, pour l'un de nous, de poursuivre l'étude des émanations et gaz volcaniques en y dosant le fluor qui pouvait s'y trouver, libre ou combiné. Les émanations étaient aspirées sur place dans des ballons préalablement vidés d'air où avait été introduite, au préalable, un peu de chaux pure éteinte. On essayait de doser ensuite les traces de fluor ainsi fixé. Ce problème s'est peu à peu généralisé, et au fur et à mesure des perfectionnements de la méthode on s'est proposé de retrouver les plus faibles quantités de fluorures dans un gaz, une solution, une eau minérale, un tissu végétal ou animal, une roche.

A la dose de 20^{mg} de fluor (sous forme de fluorure FK) par litre d'eau distillée, le fluorure de calcium ne précipite pas par les sels de chaux; un grand excès de précipitant donne lentement un trouble cristallin. L'addition d'un volume égal d'alcool à 96° cent. ne favorise pas sensiblement cette précipitation. A cette dose de fluorures dissous, les sels de baryum commencent à précipiter directement. Les chlorures alcalins, nitrates, etc. n'aident ni ne s'opposent à cette précipitation; les acétates sont plutôt nuisibles.

Dans le cas où la liqueur contient des silicates la précipitation par les sels de baryum en liqueur acidulée d'acide acétique n'entraîne pas de silice, ainsi que l'a déjà reconnu M. P. Carles.

L'emploi des sels de baryum pour concentrer le fluor dans un premier précipité est donc acceptable lorsque les fluorures sont dissous à doses un peu élevées, mais, d'une part, cette méthode manque de sensibilité, de l'autre elle est inapplicable dans les eaux très sulfatées.

Il ne suffit pas de concentrer une eau naturelle, potable ou minérale, pour y accumuler le fluor. Dans ces conditions, cet élément passe en partie dans les sels de chaux ou de magnésie, fût-ce les carbonates, qui se déposent par la concentration du liquide. Il peut même disparaître ainsi presque

([1]) *Comptes rendus*, t. 144, p. 37.

entièrement de la liqueur filtrée. Tous les précipités magnésiens, en particulier, enlèvent le fluor. Les sels de plomb, les sels ferriques à l'ébullition ne le précipitent pas.

Dans tous les cas, si l'on veut concentrer le fluor dans une liqueur il est indispensable d'en faire disparaître d'abord la chaux et la silice.

On peut séparer les sels de chaux par l'oxalate d'ammoniaque en liqueur neutre, après addition de sel ammoniac, et enlever ensuite la silice à la liqueur par ébullition avec du carbonate d'ammoniaque. La solution peut être dès lors être réduite de volume sans perte de fluor. Voici un exemple : Pris 500^{cm^3} d'eau, ajouté *fluor* (à l'état de fluorure FK), $5^{mg},2$; trouvé *fluor*, $5^{mg},16$. — Autre exemple : A 500^{cm^3} eau, ajouté 1^{g} des sels suivants : sel marin, sulfate de magnésie, acétate de chaux, et 1^{mg} de *fluor* sous forme de fluosilicate de potassium ; trouvé *fluor*, $1^{mg},05$.

On ne doit pas essayer d'enlever à la fois la chaux et la silice.

Cette méthode de concentration par séparation préalable des sels de chaux, que nous avions d'abord instituée, donne donc de bons résultats, mais elle est délicate à manier, difficile à employer pour les eaux riches en sulfates, ou en chlorures qui cristallisent par concentration, et pour les liqueurs très magnésiennes.

Après des perfectionnements divers, nous nous sommes définitivement arrêtés à la méthode suivante qui permet de concentrer le fluor sous un très petit volume à l'état soluble, et quelle que soit sa dilution.

Les cas possibles sont les suivants :

a. Cas des eaux potables ou minérales ;
b. Cas des minéraux fluorés ;
c. Cas des organes végétaux ou animaux.

a. Cas des eaux potables ou minérales, des liquides industriels, etc. — On a vu que les sels de baryum sont préférables à ceux de chaux pour séparer le fluor. Nous avons reconnu qu'ils doivent cet avantage non seulement à la faible solubilité du fluorure de baryum, mais aussi à ce que tous les sels de baryum insolubles, et particulièrement le sulfate, entraînent le fluor de ses solutions.

Lorsqu'il s'agit de séparer de très faibles quantités de fluor d'une liqueur aqueuse (1^{mg} à $0^{mg},25$ par litre et même moins), on doit, après avoir, par addition d'acide chlorhydrique pur ou de potasse, rendu la solution très légèrement alcaline, l'additionner de $0^{g},3$ à $0^{g},4$ de sulfate de soude cristallisé, ajouter alors un léger excès de chlorure de baryum, porter à 100°,

évaporer à sec, reprendre le résidu à froid par la quantité d'eau juste nécessaire pour redissoudre les sels solubles, ajouter un égal volume d'alcool à 96° C. et laver enfin par centrifugation le précipité avec de l'alcool à 65° C. tant qu'il reste des chlorures.

Ce résidu, lavé et séché, peut contenir sulfate, silicate, phosphate, borate de baryum, etc. (1); on en sépare le fluor sous forme d'acide fluorhydrique et fluosilicique en chauffant ce résidu avec de l'acide sulfurique dans un creuset d'or spécial qu'on décrira plus loin, creuset hermétiquement clos où l'on condense le fluor sur de la potasse pure, comme on le dira plus loin.

Pour les eaux minérales richement sulfatées, la méthode de concentration ci-dessus est insuffisante en raison de la masse de sulfate de baryum qui se produit. Dans ce cas très particulier, on recourt à la variante suivante : à la solution primitive, on ajoute du chlorure de magnésium (si elle n'est pas déjà magnésienne), du phosphate d'ammoniaque et de l'ammoniaque; on concentre presque à sec, on reprend par le minimum d'eau ammoniacale, on sèche et l'on passe comme ci-dessus au creuset d'or, en présence d'acide sulfurique, pour condenser les vapeurs fluorées dans la potasse caustique.

Si les eaux sont à la fois sulfatées et calciques, on précipite aussi du phosphate de chaux qui entraîne entièrement le fluor comme le phosphate ammoniaco-magnésien.

b. Cas des minéraux fluorés. — Si le minéral, siliceux ou non, chloruré ou non, est entièrement attaquable par l'acide sulfurique concentré, on le transforme en poudre impalpable et on le soumet directement à la distillation au creuset d'or en présence de SO^4H^2, comme il est ci-dessus dit. Tout le fluor passe ainsi dans la potasse. Si le minéral n'est pas attaquable par l'acide sulfurique à 180°, on en fond la poudre au creuset de platine avec 6 fois son poids de carbonates alcalins et 2 fois son poids de silice pure; on reprend par l'eau bouillante, on filtre, on chasse la silice de la liqueur par le carbonate d'ammonium, on concentre après filtration et l'on dose le fluor comme il sera dit après avoir terminé l'exposé de cette première partie de la méthode.

c. Cas des organes végétaux ou minéraux. — Pour la recherche du fluor

(1) L'existence des fluosilicates dans la liqueur primitive alcalinisée légèrement n'est pas à craindre, ceux-ci se décomposant aussitôt à 100°.

dans les matières animales ou végétales, celles-ci doivent être d'abord incinérées sans perte de cet élément.

Nous n'avons pas eu de très bons résultats par incinération en présence des alcalis ou de leurs carbonates. On sait que les fluorures alcalins sont décomposés par l'eau à température élevée. D'autre part, les incinérations complètes sont difficiles dans ces conditions.

Au contraire, la calcination au moufle à température relativement basse (550° à 600°), en présence de baryte ou de chaux éteinte, favorise extrêmement la destruction de la matière organique et n'occasionne aucune perte de fluor.

Les organes doivent être au préalable séchés et broyés en présence de 1 à 1,5 pour 100 de chaux vive éteinte puis délayée d'eau. Les cendres doivent demeurer alcalines.

Voici deux exemples de cette méthode d'incinération et de l'exactitude des résultats : pris une cervelle de chien pesant 72^g, ajouté 2^g de chaux délayée et divisé alors la pulpe cérébrale en deux parts égales. A l'une d'elles, on ajoute $1^{mg},9$ de fluor (à l'état de FK); on calcine les deux parts au moufle (capsule de nickel ou de porcelaine). Les cendres sont reprises par HCl étendu jusqu'à cessation d'effervescence ; on alcalinise très légèrement et, sans filtration, on ajoute un peu de sulfate sodique et un léger excès de chlorure de baryum. On évapore, sèche et reprend par de l'eau qu'on additionne ensuite de son volume d'alcool à 95° C.; on centrifuge. Dans les résidus séchés et passés au creuset d'or dans les conditions ci-dessus, on trouve par la méthode de dosage colorimétrique que nous décrirons :

	Moitié de cerveau sans addition de fluor.	Moitié de cerveau additionnée de $1^{mg},9$ de fluor.
Fluor trouvé..........	$0^{mg},525$	$2^{mg},36$
Différence............	$1^{mg},835$	
Au lieu de fluor.......	$1^{mg},9$ ajouté.	

Mêmes résultats avec le sang :

	200^g sang de bœuf sans addition de fluor.	200^g sang de bœuf additionné de 2^{mg} de fluor.
Fluor trouvé..........	$1^{mg},58$	$4^{mg},06$
Différence............	$2^{mg},48$	
Au lieu de fluor.......	$2^{mg},4$ ajoutés.	

Après avoir ainsi concentré le fluor d'un organe, d'une eau ou d'un

minéral, dans quelques centimètres cubes d'une solution aqueuse, sous forme de fluorure ou de fluosilicate alcalin sans aucun autre acide ni base, il nous reste à dire comment nous le dosons, quelque minime qu'en ait été primitivement la proportion dans le minéral, l'eau ou l'organe mis à l'étude.

MYCOLOGIE. — *Les Atichiales, groupe aberrant d'Ascomycètes inférieurs.* Note de MM. **L. Mangin** et **N. Patouillard**.

Sous le nom d'*Atichia* pour des formes stériles, de *Seuratia* pour des formes ascosporées, on a décrit des plantes épiphytes à thalle dépourvu de mycélium, formé de chapelets de cellules ovoïdes ou étoilées bourgeonnantes, plongés dans une gelée plus ou moins abondante résultant de la transformation de la partie externe de la membrane cellulaire.

Ces plantes, en forme de verrues, de coussinets ou d'étoiles à branches plus ou moins ramifiées, ont la consistance de la corne à l'état sec, mais sous l'influence de l'eau elles se gonflent beaucoup et prennent l'aspect d'un *Collema* ou d'un *Nostoc*. Confondues d'abord avec des *Collema* (Flotow, Acharius) elles ont réintégré la classe des champignons après la belle étude de Millardet sur la forme stérile *Atichia Mosigii* et pris place dans l'ordre des Ascomycètes depuis que l'un de nous a décrit quelques formes ascosporées sous le nom de *Seuratia*. Certains auteurs, trompés par le fréquent mélange de ces plantes avec les Fumagines, les considèrent comme appartenant au cycle évolutif de ces dernières (Neger, Ch. Bernard, Arnaud).

Nous nous proposons de montrer que la variété de leurs organes de multiplication et de reproduction plaide en faveur de leur individualité.

Leur thalle, déjà très particulier, a une constitution chimique spéciale. Dépourvue de cellulose, la membrane non diffluente des cellules est formée par la callose; la partie diffluente qui constitue la gelée interstitielle a les réactions des composées pectiques; elle est en outre imprégnée d'une substance amylacée bleuissant par l'iode (Millardet) chez les jeunes thalles, brunissant par l'iode chez les thalles âgés.

1° *Appareils de multiplication végétative.* — Ces appareils tout à fait comparables à des sorédies de Lichens ou à des propagules de Muscinées, présentent divers degrés de complication. Chez le *Seuratia Tonduzii* nov. sp., que le thalle soit simple ou formé d'étoiles à branches plus ou moins

compliquées, on aperçoit à la surface un assez grand nombre de petites corbeilles à contour plus ou moins régulier, arrondies ou ovales, plus ou moins saillantes (*fig.* 1, I) et renfermant de nombreuses masses arrondies de 15$^{\mu}$ à 20$^{\mu}$ de diamètre, qui sont formées par l'aggrégation de cellules sphériques issues par bourgeonnement d'une cellule du thalle sous-corticale (*fig.* 1, II, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*), et demeurant unies entre elles de manière à

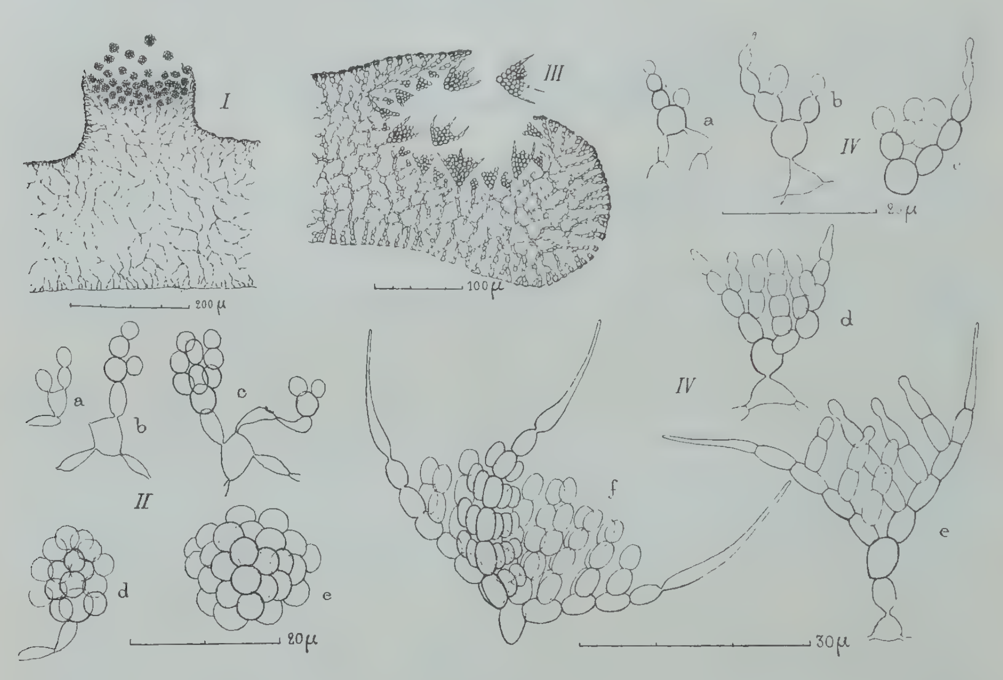


Fig. 1. — I, II. *Seuratia Tonduzi.* — I. Fragment de thalle avec une corbeille à propagules. — II. *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, phases successives du développement d'un propagule. — III, IV. *Seuratia coffeicola.* — III. Fragment de thalle avec une corbeille à propagules. — IV. *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, phases du développement des propagules.

former un amas mûriforme, de couleur brune, ce sont les propagules. Quand ils commencent à se former, aucun caractère extérieur ne trahit leur présence, car ils sont recouverts par les cellules corticales brunes; mais peu à peu, à mesure que de nouvelles masses se forment au-dessous des plus anciennes, celles-ci sont refoulées vers l'extérieur, sous la pression des amas mûriformes dont le nombre augmente sans cesse, les cellules corticales s'écartent et les fentes, formées dans la gelée unissante, s'agrandissent et confluent en une seule ouverture immédiatement comblée par les propagules mûrs. Ceux-ci sont mis en liberté et chacun d'eux devient le point de départ d'un nouveau thalle.

Chez le *Seuratia coffeicola* Pat. les propagules se développent de la même manière, mais les corbeilles (*fig.* 1, III) qui les renferment, allongées et étroites, occupent une grande partie des branches du thalle. La forme des propagules est caractéristique; chacun d'eux est constitué par trois branches moniliformes, issues d'une cellule basilaire et divergeant comme les arêtes d'un tétraèdre (*fig.* 1, IV, *f*). Tandis que la cellule terminale de chaque branche s'allonge en un segment piliforme de 18^{μ} à 20^{μ} de longueur, les cellules intermédiaires bourgeonnent vers l'intérieur de l'angle trièdre ainsi déterminé, en deux séries pennées moniliformes dont les articles sont de moins en moins nombreux à mesure qu'on se rapproche de la cellule pilifère terminale (*fig.* 1, IV, *d*, *e*, *f*). De cette manière la cavité du trièdre ne tarde pas à être remplie par un massif cellulaire plus ou moins compact suivant que les branches du trièdre sont plus ou moins écartées.

L'émission des propagules a lieu comme chez le *Seuratia Tonduzi*.

Chez le *Phycopsis Vanillæ* (*S. Vanillæ* Pat.), la différenciation des propagules est encore plus complète. Le thalle de cette espèce se présente sous la forme d'un coussinet arrondi fixé sur le substratum par une base plus ou moins large (*fig.* 2, I, III). Les filaments moniliformes qui le constituent sont plus ou moins régulièrement disposés en éventail, comme on l'observe dans la structure de certaines Floridées.

Dans une coupe passant par l'axe du coussinet, on aperçoit çà et là quelques masses hémisphériques à surface convexe brune et verruqueuse et à base plane incolore (*fig.* 2, I, *o*) : ce sont les propagules qui chez cette espèce sont toujours isolés.

Leur développement est caractéristique. On aperçoit d'abord, dans la région sous-corticale, un faisceau de quelques rameaux moniliformes développés aux dépens d'une cellule du thalle (*fig.* 2, II, *a*, *b*); vers l'extérieur, les rameaux sont plus allongés et leurs cellules terminales présentent déjà la petite tache noire caractéristique des cellules externes du thalle et causée par la concrétion du mucilage qui demeure diffluent dans les autres régions. A partir de cet état les rameaux moniliformes, au nombre de 7 ou 9, vont se ramifier par dichotomies plus ou moins régulières et les cellules terminales à calotte brunie ne tardent pas à former une surface hémisphérique verruqueuse dont les verrues sont constituées par les extrémités des files cellulaires (*fig.* 2, II, *d*). La face plane de ces masses hémisphériques est constituée par de nombreuses cellules incolores produites par le bourgeonnement latéral des rameaux (*fig.* 2, II, *e*, *f*); au milieu de ces cellules hyalines qui se distinguent par

la densité de leur contenu, on aperçoit le rameau initial qui a produit le propagule par son bourgeonnement (*fig.* 2, II, *c*).

Le propagule constitue donc un jeune thalle différencié avec sa calottte verruqueuse brunie et sa base incolore qui deviendra la surface d'adhérence au support. Un certain nombre de ces jeunes thalles existent ainsi dans

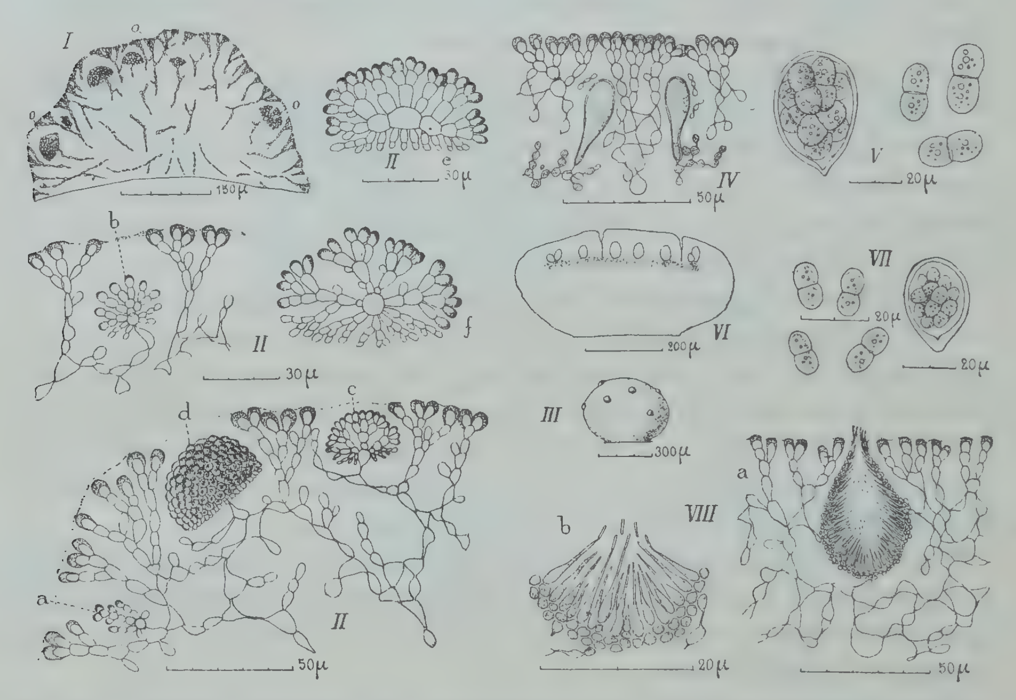


Fig. 2. — I à V. *Phycopsis Vanillae.* — I. Coupe d'un thalle renfermant des propagules thalliformes *o*, à divers états. — II. *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, phases successives du développement des propagules thalliformes. — III. Thalle entier représenté au moment où les jeunes thalles (propagules) sont à moitié dégagés du thalle où ils sont nés. — IV. Jeunes asques encore insérés sur des files cellulaires spéciales. — V. Asques mûrs et ascospores. — VI à VIII. *Seuratia coffeicola.* — VI. Coupe d'un thalle montrant la disposition des asques. — VII. Asque mûr et ascospores. — VIII. *a*, spermogonie en place dans le thalle; *b*, fragment plus grossi montrant les spermaties.

chaque plante et à des degrés divers de développement; les plus âgés n'attendent plus que la pluie qui servira à les dégager de la plante mère et à les disséminer (*fig.* 2, III).

Organes reproducteurs : asques et spermogonies. — A côté des propagules on rencontre, soit sur les mêmes individus, soit sur des individus différents, des asques et des spermogonies.

Les asques décrits par l'un de nous chez le *Seuratia coffeicola* et chez le *Phycopsis Vanillæ* apparaissent isolément dans la région centrale du thalle

et au milieu des éléments de celui-ci, sur une couche sous-corticale plus ou moins étendue (*fig.* 2, VI). Ils sont ovoïdes et atteignent chez le *Seuratia coffeicola* $35^{\mu} \times 22^{\mu}$, chez le *Phycopsis Vanillæ* $45^{\mu} \times 35^{\mu}$; leur membrane est épaisse et réfringente, ils renferment 8 spores bi-cellulaires étranglées au niveau de la cloison de séparation, dont les dimensions sont $28^{\mu} \times 14^{\mu}$ pour le *Phycopsis* et $14\text{-}18^{\mu} \times 7\text{-}10^{\mu}$ pour le *S. coffeicola*. Leur formation est successive et l'on trouve chez le même individu des asques à tous les degrés de développement et, çà et là, des fentes dans le mucilage qui indiquent le lieu d'expulsion d'ascospores mûres (*fig.* 2, VI). En examinant des états jeunes (*fig.* 2, IV), on s'aperçoit que les asques pyriformes se développent aux dépens de rameaux ascogènes (?) différents des cellules du thalle par leur taille plus petite et par la densité du protoplasme que leurs cellules renferment.

Nous avons rencontré aussi, quoique plus rarement, des spermogonies, mais seulement chez le *Seuratia coffeicola*. Elles se présentent (*fig.* 2, VIII, *a*) sous l'aspect de sacs pyriformes ayant $50^{\mu} \times 35^{\mu}$, limités par une ou deux assises de cellules ovoïdes ou polyédriques en connexion avec les articles du thalle; l'orifice de ces sacs est fimbrié. A la partie interne de cette couche il existe un grand nombre de cellules en massue dont le gros bout est placé contre la couche limitante et l'extrémité effilée se dirige vers la cavité de l'organe; ces cellules ont 8^{μ} à 10^{μ} de longueur et 2^{μ} à 3^{μ} d'épaisseur à la base. La partie effilée de chaque massue porte à son extrémité une spermatie en bâtonnet de $\frac{1}{2}\text{-}\frac{1}{3} \times 2^{\mu}$ (*fig.* 2, VIII, *b*).

Ainsi définies par leur thalle mucilagineux sans mycélium, dont les éléments se multiplient par bourgeonnement, par leurs propagules plus ou moins localisés, par leurs asques et leurs spermogonies, les plantes qui sont l'objet de cette Note constituent un groupe autonome que nous désignerons sous le nom d'*Atichiales*.

Cette alliance renfermerait une seule famille les *Atichiacées* (*Atichiées* (Millardet), *Seuratiées* (Vuillemin). Dans cette famille, le thalle est relativement homogène et les asques ainsi que les ascospores, là où ces organes sont connus, présentent une grande uniformité. Les variations des dimensions de ces éléments sont trop peu importantes pour fournir des données génériques. Les propagules, par contre, représentent l'élément le plus variable susceptible de fournir des caractères différentiels d'un grand intérêt dans la distinction des genres et des espèces.

On connaît déjà un certain nombre d'Atichiacées. Pour les unes,

stériles ou imparfaitement connues, le seul nom qui permette de les désigner est le terme *Atichia*, créé par Flotow pour une espèce stérile, rangée d'abord dans les Collemacées et que Millardet en a distrait pour la placer dans les Champignons. Les autres espèces, plus connues, ne pourraient, sans occasionner de confusion, recevoir le même nom comme l'a fait Höhnel; nous proposons de les répartir dans les genres *Seuratia* et *Phycopsis*.

Le genre *Seuratia* (Pat.) est caractérisé par des propagules naissant en grand nombre dans des corbeilles spéciales. Ce genre comprendrait deux espèces : *Seuratia Tonduzi* nov. sp. à propagules mûriformes formé d'éléments cellulaires semblables; *Seuratia coffeicola* Pat. à propagules formés de trois segments pilifères délimitant les arêtes d'un angle trièdre dont l'espace est rempli par des cellules de bourgeonnement. Le genre *Phycopsis* est caractérisé par des propagules isolés s'évadant séparément de divers points du thalle. L'espèce unique, le *Phycopsis Vanillæ*, a des propagules différenciés en jeunes thalles hémisphériques.

Voici les diagnoses de ces genres et de ces espèces :

Seuratia. Thallo tuberculiformi stellato ve; propagulis imperfectis thallis ve junioribus, in corbulis facie superiore obsitis, numeroso-glomeratis.

S. coffeicola Pat. ([1]). Propagulis triedricis, arista quaque triedri apice ciliata; ascis $35^{\mu} \times 22^{\mu}$; ascosporis $14\text{-}17^{\mu} \times 7\text{-}10^{\mu}$.

S. Tonduzi nov. sp. Thallo ramoso-stellato $5^{mm}\text{-}6^{mm}$ diam.; propagulis glebulas densas rotundo-angulatas, absque ciliis, $15\text{-}25^{\mu}$ efficientibus. Hab. in foliis sub vivis. *Anthurii* sp. circa San-Jose (Costa-Rica). Collegit Tondus cui libenter dicata species.

Phycopsis nov. g. Thallo globuloso; propagulis thallis ve junioribus singulatim nascentibus sese que evadentibus.

P. Vanillæ (*Seuratia Vanillæ* Pat.) ([2]). Propagulis omnino formatis, rotundatis; ascis $45^{\mu} \times 35^{\mu}$; ascosporis $28^{\mu} \times 14^{\mu}$.

Par leur thalle dépourvu de vrais filaments mycéliens les Atichiales ne peuvent pas prendre place parmi les Eumycètes dont l'appareil végétatif est toujours filamenteux; cependant, par leurs appareils de fructification enfouis dans le thalle sans différenciation préalable, ce sont bien des Ascomycètes inférieurs. Incapables de vivre en saprophytes ou en parasites comme les Eumycètes, les Atichiales n'ont pu en raison de l'imperfection de leur thalle, évoluer vers les types supérieurs; ils constituent un type

---

([1]) Patouillard, *Bull. Soc. myc. de France*, 1904, p. 136, *fig.* 1; 1906, p. 53, t. I, *fig.* 3.

([2]) Patouillard, *Bull. Soc. myc. de France*, 1906, p. 54, t. I, *fig.* 4.

autonome situé à la base des Ascomycètes et parallèle aux Ascomycètes filamenteux. Ils rappellent les Saccharomycètes (Höhnel) par le bourgeonnement de leurs cellules et, d'autre part, les *Myriangium* (Raciborski) et les Phymatospheriacées par leurs appareils reproducteurs; mais ces ressemblances ne nous autorisent pas à supposer, quant à présent, un lien de filiation.

Les Atichiales représentent un rameau avorté dérivé des Floridées. Elles rappellent l'appareil sorédien des Lichens par leurs propagules.

ACTINOMÉTRIE. — *Résultats des mesures effectuées pendant l'éclipse du 17 avril.* Note de M. **J. Violle**.

L'état de l'atmosphère dans la région parisienne, le 17 avril dernier, se prêtait mal aux mesures de la radiation solaire. Au phénomène principal se superposaient de continuelles perturbations.

Il n'est pas inutile de noter les variations de la température et de l'humidité pendant cette journée du 17. En voici les points essentiels à Trappes (Observatoire de météorologie dynamique) et à Grignon (jardin botanique de l'École). Les nombres de Trappes sont particulièrement importants parce que relevés dans une station très bien située, parfaitement agencée et par des observateurs exercés. Ceux de Grignon se rapportent à l'état de l'atmosphère au-dessus d'un terrain un peu humide.

A Trappes, la température, qui était à $10^h 49^m$ ($13°,8$), baissa à partir de 11^h ($14°,0$) : midi ($12°,0$); midi 18^m ($10°,6$); abaissement total, $3°,4$; puis, remontée rapide : 1^h ($13°,6$); $1^h 32^m$ ($14°,9$); $2^h 55^m$ ($16°,4$) le maximum de la journée. A Grignon, on notait : $10^h 49^m$ ($14°,7$); 11^h ($14°,6$); midi 10^m ($11°,7$); midi 20^m et midi 30^m ($10°,6$); abaissement total, $4°,1$; puis, 1^h ($14°,2$); $1^h 32^m$ ($15°,5$); 2^h ($16°,8$).

L'humidité relative a présenté un accroissement très net, atteignant son maximum 15^m à 20^m après la phase maximum. A Trappes, on a noté : $11^h 40^m$ (53); midi (57); midi 25^m (65); 1^h (53). A Grignon : $11^h 40^m$ (55); midi 10^m (62); midi 30^m (68); 1^h (56).

Ajoutons que le ballon parti de Trappes à $10^h 40^m$ atterrissait à 14^h près de Douains (Eure), ayant parcouru environ 60^{km}. De là on peut déduire avec une assez grande exactitude la direction et la vitesse du vent dans les régions élevées; (le ballon a atteint 13000^m) pendant l'éclipse. J'aurai sans doute à revenir sur cette ascension.

L'étude de la radiation a été effectuée simultanément à l'aide de mon actinomètre à Grignon et du pyrhéliomètre d'Angström à Trappes.

Considérons d'abord le premier contact. L'actinomètre de Grignon fournit les valeurs suivantes de la radiation :

Temps.	Calories reçues par 1^{cm^2} en 1 minute.
h m s	Cal
10.37.30	1,013
10.43.30	1,016
10.49.30	1,082
10.55.30	1,050

D'autre part, les mesures relevées sur le pyrhéliomètre de Trappes donnent :

h m	Cal
10.44	1,128
10.46	1,145
10.48	1,180
.....	.....
11.00	1,065
11.04	1,020
.....	.....
11.22	0,780

Malgré les différences des valeurs absolues, différences qui tiennent plus aux conditions locales des stations qu'aux appareils employés, il paraît bien que : un peu avant que la Lune arrive à mordre sur le Soleil, la radiation solaire a éprouvé une hausse qui se continue quelque temps et à laquelle succède un décroissement régulier.

Passons maintenant à la phase du maximum.

Au fur et à mesure que l'éclipse progresse, l'actinomètre de Grignon indique une baisse, très régulière de $11^h 20^m$ ($0^c,829$) à midi ($0^c,148$). A midi 5^m, la radiation tombe à $0^c,083$ pour reprendre à midi 15^m la valeur $0^c,059$ et croître ensuite régulièrement, A midi 10^m, la valeur de la radiation est sans doute inférieure à $0^c,02$, mais pas nulle : les grains de Baily étaient très visibles.

Le pyrhéliomètre de Trappes donne, de $11^h 10^m$ ($0^c,944$) à $11^h 55^m$ ($0^c,242$), des valeurs de la radiation complètement d'accord avec celles qu'on relevait en même temps à Grignon. A midi même, la valeur ($0^c,157$) diffère peu. A midi 5^m, le pyrhéliomètre indique $0^c,075$ et à midi 15^m une

valeur très peu différente ($0^c,072$); pas de mesure à midi 10^m. A midi 20^m ($0^c,158$); $1^h 10^m$ ($0^c,927$).

Il eût été très précieux de trouver dans les mesures relevées au quatrième contact, une confirmation du phénomène constaté au premier contact. Malheureusement les observations faites alors à Grignon ne permettent pas de conclusion nette; et celles de Trappes, qui d'ailleurs font défaut de $1^h 29^m$ à $1^h 41^m 20^s$, sont affectées de perturbations dues à des variations dans l'état de l'atmosphère.

Il n'en reste pas moins posée une question très intéressante : y a-t-il un *effet de bord* dans une éclipse de soleil? Et, si cet effet existe, comme je suis porté à le croire, à quoi est-il dû? A quelle cause doit-on le rattacher? C'est ce qu'une étude, faite dans des conditions meilleures, permettra sans doute, quelque jour, de résoudre.

PHYSIQUE. — *La capacité calorifique massique (chaleur spécifique) de l'eau d'après les expériences de Regnault.* Note de M. **Ch.-Éd. Guillaume.**

Dans la synthèse faite par Regnault de ses résultats expérimentaux relatifs à la capacité calorifique massique de l'eau, il avait cru pouvoir admettre, par analogie avec d'autres liquides, que cette grandeur va constamment en augmentant de 0° à 200°, température presque atteinte dans ses classiques expériences; et, le taux de l'accroissement ayant été trouvé très petit, il avait considéré comme constante la capacité calorifique de son calorimètre dans l'intervalle de température où il était demeuré. Il avait pu ainsi rassembler ses résultats dans la formule suivante, restée, jusqu'à une époque toute récente, la seule qu'on possédât pour représenter, aux températures supérieures à 100°, la grandeur qui nous occupe :

$$C_m = 1 + 0,0000 4\theta + 0,0000000 9\theta^2.$$

Or les recherches publiées par Rowland en 1879 ont, pour la première fois, montré que la capacité calorifique de l'eau passe pas un minimum, retrouvé par tous les observateurs qui ont déterminé, aux températures comprises entre 0° et 50°, les variations de cette capacité. On peut donc, en utilisant les données beaucoup plus précises qu'on possède aujourd'hui, tirer des expériences de Regnault, limitées aux températures supérieures à 100°, des résultats plus probables que ceux auxquels il était lui-même

arrivé. J'ai entrepris de recalculer ces expériences en utilisant, comme éléments de réduction, ceux que fournissent les déterminations modernes les plus dignes de foi.

Aux températures basses, les résultats auxquels conduisent les expériences de Rowland, Griffiths, Bartoli et Stracciati, Lüdin, Barnes, Callendar, Dieterici, Bousfield, concordent de façon très satisfaisante. Mais, lorsque la température dépasse 40°, on voit apparaître certaines divergences qui obligent à choisir entre les résultats qui couvrent encore l'intervalle compris entre cette température et 100°. Je n'ai retenu, dans cette région, que les nombres de Barnes, Callendar et Dieterici, ceux de Lüdin et de Bousfield présentant, lorsqu'on approche de 100°, une allure peu probable. Les nombres admis, et que j'ai utilisés, comme on va le voir, jusqu'à 60°, sont rassemblés ci-après. Les résultats de Dieterici ont été reproduits à part, pour une raison qui sera indiquée plus loin.

	Capacité calorifique massique.	
Température.	Valeur moyenne (échelle normale).	Dieterici (thermomètre à air).
0°	1,0087	»
10	1,0018	1,0021
15	**1,0000**	**1,0000**
20	0,9986	0,9987
30	0,9975	0,9984
40	0,9977	0,9986
50	0,9984	0,9996
60	0,9994	1,0008

Les températures moyennes du calorimètre de Regnault ayant oscillé entre 13°,1 et 21°,4, il en résulte, pour sa capacité calorifique, des valeurs dont les extrêmes présentent un écart de 2,4 pour 1000.

Les résultats expérimentaux, au nombre de 40, ont d'abord été ramenés à la capacité calorifique massique à 15°, puis ils ont été rassemblés en huit groupes pour lesquels on a calculé les chaleurs totales en partant des chaleurs massiques données par Regnault, et qui sont des valeurs moyennes entre la température de l'eau chaude et la température finale du calorimètre.

Comme il convenait, en vue du calcul d'une formule, de faire partir toutes les chaleurs totales d'une température située beaucoup au delà du minimum, et cependant très inférieure à la plus basse des températures de Regnault, j'ai choisi, comme l'avait fait Callendar, en 1899 (1), la tempé-

(1) *B. A. Report*, 1899, p. 631.

rature de 60°, au-dessous de laquelle les valeurs des chaleurs massiques ont été admises d'après les expériences récentes. Les éléments du calcul sont rassemblés dans le Tableau suivant :

Nomb. d'exp.	Température moy. finale du calorimètre.	Tempér. de l'eau chaude extrêmes.	Tempér. de l'eau chaude moyennes.	Chaleur massique totale à partir de la tempér. du calorim.	Chaleur massique totale à partir de 60°.	λ_1.	λ_2.	λ_3
5	19°,512	107°,70 / 109,25	108°,404	89,336	48,927	+0,239	+0,210	+0,034
5	20,834	109,25 / 113,86	110,934	90,595	51,506	+0,255	+0,230	+0,058
6	22,835	116,60 / 121,86	119,190	96,870	59,778	+0,153	+0,141	+0,001
5	24,076	128,91 / 138,27	134,402	110,954	75,101	−0,004	+0,001	−0,025
4	26,147	153,68 / 156,82	155,227	129,913	96,126	−0,273	−0,258	−0,110
4	26,310	158,82 / 160,61	159,740	134,409	100,784	−0,253	−0,234	−0,066
5	24,758	172,66 / 179,23	174,002	151,005	115,832	+0,116	+0,120	+0,233
6	28,837	183,56 / 190,36	186,868	160,228	129,124	+0,114	+0,097	−0,097

Ce sont, dans ce Tableau, les nombres des colonnes 4 et 6 qui peuvent servir à établir l'équation cherchée, pour laquelle j'ai adopté la forme

$$C_p = \alpha\tau + \beta\tau^2 + \gamma\tau^3 \qquad (\tau = \theta - 60).$$

Dans cette équation, α est nécessairement la capacité calorifique massique à 60°, pour laquelle on a admis 0,9994. Ainsi β et γ sont les seules inconnues à déterminer. Traitant le système par la méthode des moindres carrés, on arrive aux valeurs

$$\beta = 0,1310.10^{-3}, \qquad \gamma = 0,0536.10^{-6},$$

avec les erreurs résiduelles λ_1 inscrites dans la septième colonne. Ces erreurs sont relativement fortes, et sont très mal réparties; elles ne semblent pas, cependant, dépasser l'incertitude des résultats expérimentaux.

Il a paru intéressant d'établir une comparaison directe entre les résultats de Regnault et ceux de Dieterici. Les réductions ont donc été reprises en partant des nombres de ce dernier observateur. Opérant comme précédem-

ment, après avoir modifié par ces nouvelles réductions les données de la sixième colonne, on a trouvé les valeurs ci-après des paramètres :

$$\alpha = 1{,}0008 \text{ (admis)}, \qquad \beta = 0{,}0833.10^{-3}, \qquad \gamma = 0{,}3358.10^{-6}.$$

Les erreurs résiduelles sont les λ_2 ci-dessus; elles sont plus faibles que les précédentes, mais tout aussi mal réparties.

Cette répartition défectueuse des résidus m'a engagé à ajouter à la formule un terme du quatrième ordre en conservant $\alpha = 1{,}0008$. On arrive ainsi aux valeurs suivantes des paramètres, avec les résidus λ_3 :

$$\beta = 0{,}4198.10^{-3}, \qquad \gamma = -6{,}816.10^{-6}, \qquad \delta = +0{,}03618.10^{-6}.$$

Un seul résidu est notable; les résultats de Regnault sont serrés de beaucoup plus près; mais nous verrons que la formule n'est pas préférable aux deux premières.

La capacité calorifique massique qui se déduit des formules trouvées est la suivante :

Premier calcul :

$$C_m = 0{,}9994 + 0{,}2620.10^{-3}(\theta - 60) + 0{,}1608.10^{-6}(\theta - 60)^2.$$

Deuxième calcul :

$$C_m = 1{,}0008 + 0{,}1666.10^{-3}(\theta - 60) + 1{,}0074.10^{-6}(\theta - 60)^2.$$

Troisième calcul :

$$C_m = 1{,}0008 + 0{,}9396.10^{-3}(\theta - 60) - 20{,}448.10^{-6}(\theta - 60)^2 + 0{,}14472.10^{-6}(\theta - 60)^3.$$

Les valeurs qu'elles renferment sont, en même temps que celles de Regnault, d'après sa formule originale, et celles de Dieterici, rassemblées ci-après :

Capacité calorifique massique de l'eau rapportée à sa valeur à 15°.

	Regnault.				
Température.	Original.	1er calcul.	2e calcul.	3e calcul.	Dieterici.
60°	1,0048	0,9994	1,0008	1,0008	1,0008
80	1,0081	1,0047	1,0045	1,0106	1,0043
100	1,0122	1,0101	1,0091	1,0109	1,0097
120	1,0169	1,0157	1,0144	1,0088	1,0162
140	1,0224	1,0214	1,0206	1,0111	1,0248
160	1,0286	1,0272	1,0275	1,0249	1,0352
180	1,0356	1,0332	1,0353	1,0570	1,0472
200	1,0432	1,0392	1,0439	1,1145	1,0608

On voit que les nombres de Regnault, d'après le second calcul, sont peu différents de ceux de Dieterici jusque vers 120°, puis ils restent nettement au-dessous de ces derniers, dont ils s'écartent graduellement.

La dernière formule indiquerait l'existence, en elle-même très improbable, d'un deuxième minimum de la capacité calorifique massique de l'eau. On devra donc, semble-t-il, donner la préférence à l'une des formules du second degré ; la seconde est celle des deux qui s'accorde le mieux avec les données de l'expérience.

M. B. **Baillaud** présente, au nom de M. *Lebeuf*, le *XXIIIe Bulletin chronométrique* (année 1910-1911) de l'Observatoire de Besançon.

M. L.-E. **Bertin** s'exprime en ces termes :

La Note *Sur l'accroissement de dimensions des navires*, publiée par la *Revue générale des Sciences*, est le développement de celle insérée aux *Comptes rendus* du 1er avril.

J'avais donné l'expression de l'augmentation q nécessaire au déplacement P pour accroître d'une tonne le chargement p.

Sur les cuirassés de la classe *Justice*, q est égal à $2^t,50$. Si l'addition de poids doit être faite, non au chargement, mais au moteur, ou plus généralement aux poids proportionnels à la puissance $\frac{2}{3}$ du déplacement, q n'est plus que de $1^t,49$. Si cette même addition est faite à la coque, ou aux poids proportionnels à p , l'augmentation q descend à $1^t,35$. Le rapprochement de ces trois valeurs q présente quelque intérêt.

J'avais indiqué aussi que pour les similaires de la *Justice* obtenus par augmentation proportionnelle des dimensions, en augmentant la fraction de poids de coque de manière à garder constante la charge des matériaux, q rencontre un minimum à 35000^t de déplacement. Les nouveaux calculs numériques confirment ce chiffre; ils semblent indiquer, de plus, que les grandes valeurs de la fraction de poids de coque, exigées par les longueurs des paquebots égales à neuf fois la largeur environ, fixent au déplacement une limite économique voisine des déplacements atteints sur l'*Olympic* l'*Imperator*, l'*Aquitania*. Au delà de cette limite, l'augmentation de déplacement doit être entièrement consacrée aux poids de la coque et du moteur, sans qu'il en reste rien pour le chargement. L'augmentation de déplacement, il est vrai, donne toujours une augmentation de l'espace disponible pour loger des passagers.

Ces derniers calculs ne présentent pas le degré de certitude de ceux de la Note du 1er avril. Ils auront besoin d'être repris et vérifiés; mais ils encouragent à poursuivre l'étude commencée, ce que je ne manquerai pas de faire.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** annonce le décès de M. *Lecoq de Boisbaudran*, Correspondant de l'Académie pour la Section de Chimie, décédé à Paris, le 28 mai dernier.

M. le **Ministre des Colonies** fait savoir à l'Académie qu'il tiendra grand compte du vœu qu'elle a émis en faveur du maintien, dans son fonctionnement antérieur, du Service géographique de Madagascar.

La **Commission scientifique de l'Aéro-Club de France** appelle l'attention de l'Académie sur l'intérêt qu'il y aurait à organiser une série d'ascensions dites *physiologiques*, dont le programme a été établi par M. *A. Dastre*.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Beretning om den anden skandinaviske Matematikerkongres i Kjöbenhavn* 1911, udgiven af Niels Nielsen.
2° Félix Robin. *Traité de Métallographie*. Préface de M. F. Osmond. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)

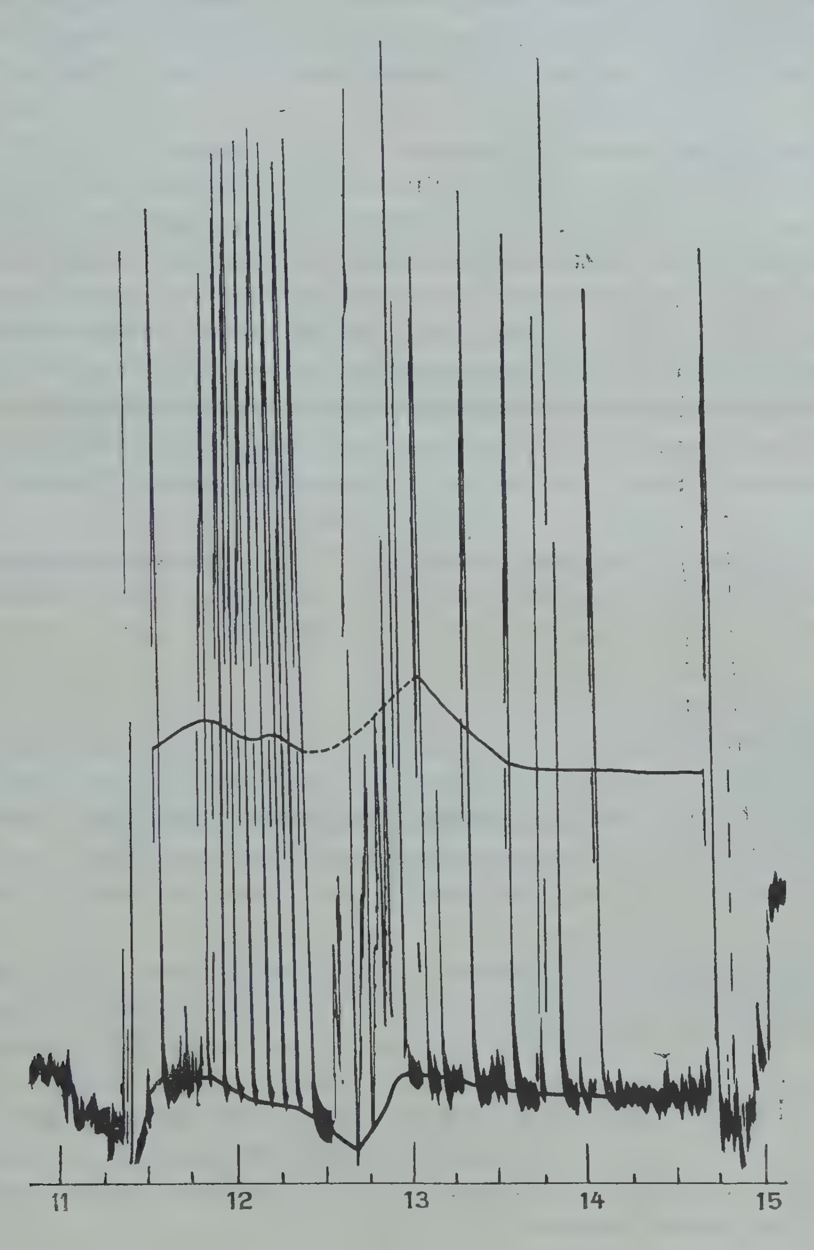
ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Réception, à l'Observatoire de Lyon, des signaux radiotélégraphiques de la tour Eiffel, pendant l'éclipse de Soleil du 17 avril.* Note [1] de M. **Flajolet**, présentée par M. J. Violle.

Pour cette réception, nous avons utilisé le poste de T. S. F. de l'Observatoire, décrit dans le numéro du 11 mars 1912 des *Comptes rendus;* mais

---

[1] Présentée dans la séance du 28 mai 1912.

nous avions augmenté la sensibilité du galvanomètre; il nous donnait, pour un courant de 1 microampère, une déviation de 30^{cm} sur le papier sensible



placé à 1^{m} de distance; de plus, la vitesse de déroulement de la feuille avait été portée à 24^{mm} par heure.

Par suite de circonstances indépendantes de notre volonté, nous n'avons pu suivre le programme du commandant Ferrié.

Avant d'étudier la courbe, quelques mots sur les caractéristiques de notre galvanomètre Nalder sont nécessaires : il a un très grand moment d'inertie et, par suite de la position qu'il occupe dans le circuit, il est fortement amorti.

Suivons-le dans sa marche pendant une série de traits : le premier signal donne une déviation pour ainsi dire instantanée et, pendant ce temps, on n'a aucune impression sur le papier sensible; mais pendant les 10 secondes d'interruption, qui séparent deux signaux consécutifs, le galvanomètre revient vers le zéro; et, comme l'amortissement est très grand, ce retour est très faible (11^{mm}) et très lent, ce qui donne sur la feuille un court trait noir bien net. Le second signal trouve le galvanomètre à cette position et c'est de ce nouveau point que sera comptée la deuxième déviation, et ainsi de suite; mais, pour une même variation de courant, les élongations seront d'autant plus faibles qu'on sera plus loin de l'origine; c'est ainsi que, par exemple, la première élongation atteint $48^{mm},5$; le retour vers le zéro pour cette élongation est de $11^{mm},5$; la seconde élongation n'est plus que 38^{mm} et va ainsi diminuant jusqu'à la fin de la série. Pendant les 3 minutes de repos, le galvanomètre revient lentement au zéro et est prêt pour la série suivante.

Il convient donc de ne tenir compte, dans la discussion, que du premier signal de chaque série.

Pour éliminer autant qu'il est possible les variations du zéro, dues soit à la variation du potentiel de la prise de terre, soit à la variabilité du potentiel de l'antenne, les élongations pour chaque série sont comptées à partir du point qu'occupe la trace photographique au commencement de chacune d'elles.

Si, d'autre part, nous comparons entre elles les traces laissées par le galvanomètre revenant au zéro après le premier signal, nous voyons, qu'à quelques dixièmes de millimètre près, ces traces ont toutes la même longueur.

Cette dernière remarque nous donne un contrôle de la constance du circuit d'amortissement du galvanomètre (détecteur et self).

Le Tableau ci-après nous donne les mesures que nous avons pu relever et les heures correspondantes :

Heure.	Élongation.		Heure.	Élongation.
h m	mm		h m	mm
8.40	45,5 peu marqué		12.20	48,1
11.30	49,0		de $12^h 25$ à $12^h 35$ interruption	
11.45	50,2 éclipse commencée		réception au téléphone	
11.50	49,2		13. 0	58,1 peu net
11.55	48,7		13.15	48,2
12. 0	48,7		13.30	44,0 fin de l'éclipse
12. 5	48,7	plus grande phase	13.45	52,0
12.10	49,4		14. 0	43,2
12.15	48,7		14.40	44,0

Remarquons, en outre, qu'entre deux positions consécutives du zéro l'écart atteint dans certains cas $0^m,003$.

Il semble donc résulter de ces nombres que, s'il y a eu à Lyon, du fait de l'éclipse, variations d'intensité dans les signaux reçus, ces variations ont été très faibles et du même ordre de grandeur que celles du zéro.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les séries de fonctions analytiques et les fonctions quasi-analytiques*. Note de M. **Émile Borel**.

J'ai indiqué, dans une Note récente (26 février 1912, t. 154, p. 568), comment la définition des fonctions monogènes uniformes peut être élargie, de manière à comprendre des fonctions monogènes au sens de Cauchy, mais non analytiques au sens de Weierstrass. La méthode suivie dans cette Note se rattachait à la conception riemannienne de la fonction, considérée comme donnée *a priori* sur un certain ensemble, indépendamment de toute représentation analytique. Je me place aujourd'hui à un point de vue moins général, en apparence du moins, et je construis les fonctions nouvelles au moyen de séries de fonctions connues; cette méthode offre par contre un avantage : elle permet d'introduire dans les séries des fonctions analytiques non uniformes, dont on utilise une branche uniforme.

J'appellerai domaine *weierstrassien* D un domaine *borné*, dont deux points quelconques peuvent être réunis par une courbe continue entièrement [1] *intérieure;* je supposerai que dans ce domaine on a défini une branche uniforme d'une fonction analytique, pour laquelle tous les points du domaine,

(1) Si les points choisis sont deux points frontières, la courbe doit pouvoir être choisie intérieure, à l'exception de ses deux extrémités.

y compris les points frontières, sont des points réguliers. Un domaine Δ peut être *d'un seul tenant* sans être weierstrassien; en ce cas, deux points de Δ peuvent être réunis par une courbe continue *appartenant* à Δ, mais non forcément *intérieure;* pour plus de netteté, dans tout ce qui suit, je me restreindrai aux cas où un tel domaine Δ se compose d'un nombre fini (ou nul) de domaines weierstrassiens et de courbes formées d'un nombre fini d'arcs algébriques bornés. Par exemple, un domaine Δ peut consister en deux cercles extérieurs l'un à l'autre, auxquels on adjoint un segment rectiligne dont les extrémités coïncident avec deux points des circonférences; il peut aussi être formé par un contour polygonal (ouvert ou fermé), ou par un nombre fini de segments de droites concourants, etc.

Soit $f(z)$ une branche uniforme de fonction analytique définie dans un domaine weierstrassien D; et soit Δ un domaine d'un seul tenant entièrement *intérieur* à D; soit m le maximum du module de $f(z)$ dans D (maximum atteint pour un point de la frontière), ρ le minimum de la distance d'un point de Δ à un point frontière de D, R le maximum de la distance de deux points frontières de D. Nous poserons

$$\lambda = \frac{R}{\rho}, \qquad M = me^{e^{\lambda^2}}.$$

Le nombre M sera dit le nombre *hypermajorant* relatif à $f(z)$ et à Δ. Il est clair que si l'on donne le domaine Δ et la branche uniforme $f(z)$ régulière en tout point de Δ, on peut choisir d'une infinité de manières le domaine D; on fera ce choix de manière que M soit le plus petit possible (il est indifférent, pour notre but, que ce minimum de M soit effectivement atteint; il suffit que l'on puisse s'en approcher avec une erreur relative limitée).

Soit maintenant

$$(1) \qquad \Sigma f_n(z)$$

une série dont chaque terme est une branche uniforme de fonction analytique, régulière en tous les points d'un domaine Δ, le même pour toutes; cette hypothèse n'exclut pas, bien entendu, la possibilité que *l'ensemble* des points singuliers des fonctions $f_n(z)$ admette tout point de Δ comme point limite; on peut définir pour chaque terme $f_n(z)$ un domaine D_n et un nombre hypermajorant relatif à Δ, soit M_n. Nous dirons que la série (1) est *hyperconvergente* sur Δ si la série ΣM_n de ses nombres hypermajorants est convergente.

Dans le cas particulier où Δ est weierstrassien, si l'on désigne par Δ' un domaine weierstrassien quelconque intérieur à Δ, il est aisé de voir que si la série (1) converge absolument et uniformément sur le contour de Δ, elle est hyperconvergente dans Δ', car on peut choisir comme D_n relatif à $f_n(z)$ un domaine Δ_1 indépendant de n, intermédiaire entre Δ' et Δ ; le nombre λ est alors le même pour toutes les fonctions $f_n(z)$ et la série des nombres hypermajorants se réduit au produit d'un facteur constant par la série des maxima m_n des $f_n(z)$ sur Δ_1, série convergente d'après nos hypothèses. Cette remarque montre que le théorème suivant, dans le cas où Δ n'est pas weierstrassien, est la généralisation directe d'un théorème classique de la théorie des fonctions analytiques.

Théorème. — *Si une série de fonctions analytiques* (1) *est hyperconvergente sur un domaine Δ, elle définit sur ce domaine une fonction continue admettant des dérivées de tous les ordres* (*qu'on peut dénommer* quasi-analytique). *Une fonction quasi-analytique sur Δ, qui s'annule ainsi que toutes ses dérivées en un point de Δ, est nulle en tout point de Δ.*

Si l'on suppose que Δ coïncide avec un segment de l'axe des quantités réelles, ce théorème fait connaître une classe de fonctions qu'on peut appeler fonctions quasi-analytiques d'une variable réelle et dont les fonctions analytiques sont un cas particulier ; la somme et le produit de deux fonctions quasi-analytiques sont quasi-analytiques ; la dérivée d'une fonction quasi-analytique est quasi-analytique.

A toute fonction quasi-analytique sur Δ on peut attacher un nombre hypermajorant, somme de la série convergente formée par les nombres hypermajorants des termes de (1). Une série de fonctions quasi-analytiques est hyperconvergente si la série des nombres hypermajorants est convergente ; une telle série définit une fonction quasi-analytique.

Si une fonction quasi-analytique $f(z)$ ne s'annule pas sur Δ, il existe une fonction $\varphi(z)$ quasi-analytique sur Δ et telle que le produit de $\varphi(z)$ par $f(z)$ soit égal à 1.

L'extension aux fonctions de plusieurs variables réelles ne présente aucune difficulté.

Dans une prochaine publication, j'indiquerai comment la théorie générale des fonctions monogènes uniformes (analytiques ou quasi-analytiques) peut être exposée au moyen d'intégrales doubles, analogues à l'intégrale de Cauchy, et je signalerai les relations de cette théorie avec la théorie des équations intégrales.

GÉOMÉTRIE. — *Sur quelques inégalités dans la théorie des surfaces algébriques.* Note de M. **Alfred Rosenblatt**, présentée par M. Émile Picard.

On sait qu'une des plus importantes formules de la théorie des surfaces algébriques est celle donnée par M. Nœther pour la limite inférieure du genre linéaire $p^{(1)}$ de la surface en fonction de son genre géométrique p_g. En tenant compte de ce que la série caractéristique du système linéaire canonique peut être incomplète et avoir un défaut $\delta \leqq p_g - p_a$, on a

$$(1) \qquad p^{(1)} - 1 \geqq 2(p_g - 2 + \delta).$$

L'existence d'une limite supérieure pour $p^{(1)}$ était incertaine pour M. Nœther. Or l'emploi de quelques formules importantes découvertes dans ces dernières années permet d'établir une limite supérieure de $p^{(1)}$ en fonction du genre arithmétique p_a.

Si la surface possède un faisceau de genre π' de courbes de genre π, et si Δ est l'équivalent des points doubles des courbes, on a la formule

$$(2) \qquad 12p_a + 9 - p^{(1)} = \Delta + 4(\pi - 1)(\pi' - 1) - 4.$$

Ensuite on a la formule capitale de M. Picard

$$(3) \qquad 12p_a + 9 - p^{(1)} + 4(p_g - p_a) + 2 = \rho + \rho_0,$$

ρ étant le nombre des systèmes base, ρ_0 le nombre des intégrales doubles de seconde espèce.

Rappelons maintenant le résultat de M. Castelnuovo, d'après lequel une surface possédant $p_g \geqq 2(p_a + 2)$ possède un faisceau de genre $\geqq 2$ [1]. On peut compléter ce résultat de la manière suivante. Supposons qu'il y ait δ relations linéaires indépendantes entre les binomes

$$P_h Q_k - P_k Q_h,$$

alors on a

$$p_g \geqq \frac{d(d-1)}{2} - \delta, \qquad d = p_g - p_a.$$

L'espace linéaire $S_{\delta-1}$ coupe une variété algébrique $V_{2(d-2)}$ située dans le

---

[1] Castelnuovo, *Sulle superficie aventi il genere aritmetico negativo* (*Rendiconti del Circolo matematico di Palermo*, t. XX, 1905).

même espace $S_{\frac{d(d-1)}{2}-1}$ en une variété algébrique de dimension au moins égale à

$$\delta + 2(d-2) - \frac{d(d-1)}{2} \geqq p_g - 2(p_a + 2),$$

ou bien en plusieurs variétés dont la dimension n'est pas inférieure à

$$p_g - 2(p_a + 2).$$

Or il est évident qu'une telle variété représente les droites d'un espace linéaire $S_{\pi'-1}$ contenu dans l'espace linéaire S_{d-1} de M. Castelnuovo. Donc on a

$$2(\pi' - 2) \geqq p_g - 2(p_a + 2).$$

A l'espace $S_{\pi'-1}$ correspond d'autre part un faisceau de genre π' de courbes. Comme on peut supposer le genre π de ces courbes au moins égal à 2, car les surfaces de genre $p^{(1)} > 1$ n'ont pas de systèmes de courbes elliptiques, on tire de (2) l'inégalité

$$(4) \qquad p^{(1)} \leqq 16 p_a - 2 p_g + 17.$$

Les inégalités (1) et (4) donnent alors l'inégalité

$$(5) \qquad p_g \leqq 4(p_a + 5).$$

On a supposé ici $p_g \geqq 2(p_a + 2)$. Mais si l'on a

$$(6) \qquad p_g \leqq 2(p_a + 2),$$

alors la formule (3) de M. Picard donne

$$(7) \qquad p^{(1)} \leqq 16 p_a + 27.$$

Je me propose de revenir ailleurs sur ces inégalités.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les singularités des surfaces*. Note de M. **Gustave Dumas**, présentée par M. Appell.

Dans une précédente Note [1], à laquelle se rapporte ce qui suit, j'ai donné un moyen de résolution des singularités des surfaces.

Aujourd'hui, je voudrais, en résolvant *complètement* la singularité que la surface

$$(1) \qquad z^{10} - 4y^{12} + 4x^3y^8 + x^6y^4 - x^9 + 25x^4y^5z^2 = 0$$

---

[1] *Comptes rendus*, t. **154**, 1911, p. 682.

présente au point

$$x = y = z = 0, \tag{2}$$

montrer, avec quelques détails, en quoi consiste la méthode. Le polyèdre ne possède ici qu'une face finie, triangulaire, et les arêtes qui la limitent seront les arêtes I, II, III.

A chacune d'elles, on fait correspondre une substitution désignée par le même chiffre romain :

I.	II.	III.
$x = \xi_1^{20} \eta_1^{21} u_1^{12}$,	$x = \xi_2^{20} \eta_2^{91} u_2^{50}$,	$x = \xi_3^{20} \eta_3^{26} u_3^{7}$,
$y = \xi_1^{15} \eta_1^{16} u_1^{9}$,	$y = \xi_2^{15} \eta_2^{69} u_2^{38}$,	$y = \xi_3^{15} \eta_3^{19} u_3^{5}$.
$z = \xi_1^{18} \eta_1^{19} u_1^{11}$,	$z = \xi_2^{18} \eta_2^{82} u_2^{45}$,	$z = \xi_3^{18} \eta_3^{23} u_3^{6}$.

La substitution I transforme l'équation (1) en la suivante :

$$\eta_1 u_1^2 - 4\eta_1^3 + 4\eta_1^2 + \eta_1 - 1 + 25\xi_1^{11} \eta_1^{13} u_1^7 = 0,$$

que j'écris

$$\varphi_1(\eta_1, u_1) + 25\xi_1^{11} \eta_1^{13} u_1^7 = 0.$$

La substitution I conduit ainsi à la courbe

$$\varphi_1(\eta_1, u_1) = 0. \tag{3}$$

Les substitutions II et III conduisent, de leur côté, aux deux courbes :

$$\varphi_2(\eta_2, u_2) = \eta_2 - 4\eta_2^9 u_2^6 + 4\eta_2^6 u_2^4 + \eta_2^3 u_2^2 - 1 = 0, \tag{4}$$

$$\varphi_3(\eta_3, u_3) = \eta_3^2 - 4 + 4\eta_3^2 u_3 + \eta_3^4 u_3^2 - \eta_3^6 u_3^3 = 0. \tag{5}$$

Chaque fois qu'on a, sur une des courbes $\varphi_i = 0\ (i = 1, 2, 3)$, un *point simple* à coordonnées *finies*, on a, par le fait même, une représentation paramétrique holomorphe d'une portion de la surface (1), dans le voisinage du point (2). Les trois courbes $\varphi_i = 0$ sont, d'autre part, en correspondance uniforme, et cette correspondance est telle que trois points correspondants et situés respectivement sur chacune d'elles, ne peuvent être à l'infini simultanément. Le polyèdre ne possède, de son côté, qu'une seule face finie, celle à laquelle se rapportent précisément les courbes et les substitutions que nous avons ici. Si donc on peut montrer qu'à toute valeur finie ou infinie de l'une des variables $\eta_i\, u_i$, de u_1, par exemple, correspond, sur l'une des courbes (3), (4) ou (5), un point simple à coordonnées non infinies, on pourra dire que la singularité de (1) en (2) est complètement résolue.

Dans l'exemple qui nous occupe, cette constatation se fait facilement. Tous les points de $\varphi_1 = 0$, dont les coordonnées sont finies et différentes de

zéro, sont simples. La transformation $\eta_1 = \frac{1}{u}$, $u_1 = \frac{\eta}{u}$ transforme, en effet, cette courbe en une cubique sans point singulier. Tous les points de $\varphi_1 = 0$, pour lesquels $u_1 = 0$, sont simples aussi. On le constate directement. Restent les points où $u_1 = \infty$ et qui sont

$$P_1(\eta_1 = 0,\ u_1 = \infty), \qquad P_2(\eta_1 = \infty,\ u_1 = \infty).$$

Pour ceux-là, on fait usage de II et III. Comme on a

$$\eta_1 = \eta_2^3\ u_2^2, \qquad \eta_1 = \eta_3^{-2} u_3^{-1};$$
$$u_1 = \eta_3^{-1} u_2^{-1}, \qquad u_1 = \eta_3^{-1} u_3^{-1},$$

on voit que P_1 a, comme correspondant, le point simple $\eta_2 = 1$, $u_2 = 0$ de $\varphi_2 = 0$, et P_2 les points simples $\eta_3 = \pm 2$, $u_3 = 0$ de $\varphi_3 = 0$.

Les substitutions utilisées s'obtiennent par la considération de trièdres *extérieurs* au polyèdre de la surface, et jouissant de la propriété suivante : A étant le sommet du trièdre et B, C, D les premiers points nodaux (Gitterpunkte) qu'on rencontre sur chaque arête, à partir de A, le parallélépipède construit sur AB, AC, AD est primitif, c'est-à-dire qu'il ne contient, à part ses sommets, aucun autre point nodal, ni à son intérieur, ni sur son contour. Il existe, relativement à chaque arête d'un polyèdre, une infinité de pareilles substitutions.

La singularité de (1) a été résolue, au moyen des substitutions I, II et III. On aurait pu, dans cet exemple particulier, ne faire usage que de deux substitutions, de la substitution

$$x = \xi^{20}\eta^{12}u^7, \qquad y = \xi^{15}\eta^9 u^5, \qquad z = \xi^{18}\eta^{11}u^6,$$

qui se rapporte simultanément aux arêtes I et III, jointe à la substitution II. Il n'y aurait là, toutefois, qu'une simplification accidentelle, assez souvent réalisable, mais qui ne peut être appliquée à tous les cas possibles.

GÉODÉSIE. — *Formule nouvelle sur le nivellement barométrique.* Note de M. **Arnaud**, présentée par M. Bigourdan.

Considérons, dans l'atmosphère terrestre, deux points infiniment voisins, situés sur la même verticale. Si l'on désigne par z la hauteur ou l'altitude, par p la pression, par π le poids de l'unité de volume d'air, on a, en prenant les hauteurs à partir d'un plan de comparaison situé au-dessous des deux

points considérés

$$dp = -\pi\, dz.$$

Si z est exprimé en mètres, π a pour valeur

$$\pi = \frac{1}{7992} \frac{p}{1+\alpha t},$$

α étant le coefficient de dilatation de l'air et t la température.

Si le thermomètre qui sert à mesurer t est à échelle centigrade, le coefficient α a pour valeur, dans l'air sec, $\frac{1}{273}$.

Les premières expériences faites pour déterminer ce coefficient ayant été exécutées sur de l'air imparfaitement sec, le coefficient obtenu était légèrement plus élevé.

Comme l'air atmosphérique contient toujours une certaine quantité de vapeur d'eau, nous nous rapprocherons de la pratique en adoptant un coefficient légèrement plus fort, soit $\frac{1}{272}$.

Nous obtenons ainsi

$$\frac{dp}{p} = -\frac{272}{7992} \frac{dz}{1+\alpha t}.$$

Ainsi que p, t varie avec l'altitude.

Multipliant et divisant par dt le deuxième membre de l'égalité, nous pouvons écrire

$$\frac{7992}{272} \frac{dp}{p} = -\frac{dt}{272+t} \frac{dz}{dt},$$

ou, en effectuant la division de 7992 par 272,

$$29{,}42 \frac{dp}{p} = -\frac{dt}{272+t} \frac{dz}{dt}.$$

Pour obtenir sa formule barométrique, Laplace supposait t constant, hypothèse manifestement inexacte dans la généralité des cas. Nous nous éloignerons beaucoup moins de la réalité en supposant constante la quantité $\frac{dz}{dt}$; supposons en outre que les surfaces d'égale pression ou d'égale température soient parallèles à la surface du niveau des mers : on peut alors comparer deux points d'altitude différente et non situés sur la même verticale, et, en désignant par z' l'altitude et t' la température du point le plus élevé, remarquer que notre hypothèse sur l'invariabilité de la fonction $\frac{dz}{dt}$ revient à remplacer $\left(-\frac{dz}{dt}\right)$ par $\frac{z'-z}{t-t'}$.

Dès lors, il est évident qu'en intégrant la relation donnée plus haut, on obtiendra

$$29,42 \log \frac{p}{p'} = \frac{z'-z}{t-t'} \log \frac{272+t}{272+t'} = \frac{z'-z}{T-T'} \log \frac{T}{T'},$$

T et T' étant les températures absolues aux deux points.

Donc, grâce à l'hypothèse admise, rien n'est plus facile que de déduire la différence d'altitude de deux stations des indications données en chacune de ces stations par le baromètre et le thermomètre. Cette différence d'altitude est donnée par la formule

$$z'-z = 29^{m},42(t-t') \frac{\log \frac{p}{p'}}{\log \frac{272+t}{272+t'}} = 29^{m},42(T-T') \frac{\log \frac{p}{p'}}{\log \frac{T}{T'}}.$$

Comme les logarithmes entrent à la fois au numérateur et au dénominateur, il n'y a pas lieu de s'occuper du module, et l'on peut sans aucun inconvénient remplacer les logarithmes supérieurs par les logarithmes vulgaires.

D'autre part, cette formule ne comporte pas une très grande approximation pour plusieurs raisons :

1° L'hypothèse $\frac{dt}{dz} = const.$ n'est pas toujours exacte;

2° Les valeurs de t et t' ne sont généralement données par les instruments qu'à 0°, 1 près ;

3° Le coefficient de dilatation $\frac{1}{272}$ que nous avons adopté s'applique à de l'air contenant une certaine quantité d'humidité qui reste indéterminée ;

4° Le nombre 7992 dérive du poids de l'air à 0° et à 760^{mm} de pression, évalué à 1^{kg},293 avec une approximation voisine seulement de $\frac{1}{1000}$.

Pour toutes ces raisons, nous sommes enclin à penser qu'il serait oiseux de se préoccuper des variations, si minimes, de la pesanteur corrélatives soit à l'altitude, soit à la latitude, d'autant que ces variations affectent dans le même sens la colonne d'air qui sépare les deux stations et la colonne de mercure qui sert à en mesurer le poids et la hauteur.

Pour les mêmes raisons, les logarithmes à 5 décimales sont suffisants pour tous les calculs.

D'ailleurs, malgré les imperfections de cette formule, si l'on en fait application au cas de la détermination de la hauteur du mont Blanc, faite le 29 août 1884 [1], on obtient pour l'altitude cherchée 4810^{m},5, résultat assez

(1) Voir *Annuaire du Bureau des Longitudes* pour 1911.

satisfaisant : d'après les meilleures déterminations, l'altitude du mont Blanc est, en effet, de 4810^m, et l'application des formules de l'*Annuaire du Bureau des Longitudes* aux observations du 29 août 1844 de Bravais et Martins donne 4815^m,7.

PHYSIQUE. — *Sur la masse des particules qui émettent les deux spectres de l'hydrogène.* Note de MM. **Ch. Fabry** et **H. Buisson**, présentée par M. Villard.

L'hydrogène donne deux spectres très différents : l'un (premier spectre) composé de raies dont la répartition obéit à la loi de Balmer; l'autre (second spectre) dont les raies sont très nombreuses et irrégulièrement distribuées. On a longtemps discuté sur l'origine de ce second spectre, que certains auteurs attribuaient à des impuretés. Bien que cette opinion puisse être considérée maintenant comme insoutenable, la question reste de savoir si l'un ou l'autre de ces spectres n'est pas émis par un édifice atomique complexe, par exemple par la molécule. L'étude de la largeur des raies permet de déterminer la masse des particules qui émettent les diverses radiations, rapportée au système ordinaire des masses atomiques.

En opérant comme nous l'avons précédemment indiqué [1], nous avons trouvé que le numéro d'ordre limite des interférences données par les raies du second spectre est 72 000 lorsque le tube à hydrogène est maintenu dans un bain d'eau à la température du laboratoire. Les formules que nous avons précédemment rappelées permettent d'en déduire la masse des particules qui émettent ces raies; on trouve que cette masse est très sensiblement égale à la masse atomique de l'hydrogène. Les raies du second spectre ne sont donc pas émises par une association de plusieurs atomes, mais par des corpuscules identiques à l'atome ou qui en diffèrent très peu.

L'étude de raies qui forment la série de Balmer est plus difficile : ces raies sont doubles, ce qui complique l'étude de leur largeur; de plus, il existe pour elles une autre cause d'élargissement que l'agitation moléculaire.

Nos appareils dédoublent sans aucune difficulté la première raie de la série (raie rouge H_α 6563). Lorsque le tube à hydrogène est à la température ordinaire, les deux composantes sont assez larges pour presque se toucher; lorsque le tube est immergé dans l'air liquide, elles sont parfaitement

---

[1] *Comptes rendus* du 6 mai 1912.

séparées parce qu'elles sont plus étroites. Ce dédoublement avait été annoncé par Michelson, et aperçu par Janicki au moyen d'un échelon ; mais aucune indication n'avait pu être donnée sur la position respective des deux composantes, qui sont d'inégale intensité. Nos observations montrent que la composante de plus grande longueur d'onde est la plus intense. C'est là un caractère commun à tous les doublets de série secondaire, tandis que la disposition est inverse dans les séries principales. La distance des deux composantes est 0,132 angström. La raie bleue (H_β 4861) est aussi double, avec l'intervalle qui convient dans une série secondaire, mais les deux composantes sont à la fois plus larges et plus serrées que pour la raie rouge, et par suite empiètent l'une sur l'autre.

D'autre part, pour les raies de cette série, l'agitation moléculaire n'est pas la seule cause d'élargissement, comme le montre l'expérience suivante : lorsqu'on met en dérivation sur le tube une capacité avec distance explosive, les raies de série se renforcent beaucoup pendant que celles du second spectre s'affaiblissent ; en même temps, les raies de la série subissent un élargissement qui peut devenir considérable, tandis que les raies du second spectre s'affaiblissent sans s'élargir. Ce n'est donc pas une élévation de température liée à la présence du condensateur qui produit l'élargissement, car l'effet d'une élévation de température du gaz se ferait évidemment sentir sur toutes les raies. D'ailleurs, dans la série, les termes successifs s'élargissent de plus en plus. Il y a donc une cause particulière d'élargissement, peut-être liée à la densité de courant dans le tube, et par suite aux chocs des électrons sur les particules qui émettent ces raies. Il est du reste bien connu que les raies de cette série peuvent, dans certaines conditions, devenir excessivement larges ; elles appartiennent à celle des séries secondaires que Rydberg appelle *série diffuse*.

La raie rouge H_α nous a donné comme limites d'interférence 50000 lorsque le tube est à la température ordinaire, et 68000 dans l'air liquide. Ces nombres sont un peu plus faibles que ceux qu'on calculerait avec la masse atomique 1, mais il n'y a pas lieu d'en être surpris : d'une part, l'existence d'une raie double rend l'observation des interférences plus difficile et, d'autre part, la cause d'élargissement qui existe lorsque la décharge électrique est soudaine peut encore se faire sentir lorsque le courant est peu intense.

On peut donc conclure que les raies de l'hydrogène, aussi bien celles du spectre secondaire que celles du spectre de série, sont émises par des particules ayant la masse de l'atome d'hydrogène.

Il peut paraître surprenant que, dans de l'hydrogène à une température peu élevée, se trouve des particules ayant la masse de l'atome. Il faut remarquer que les particules qui émettent la lumière ont dû subir d'importantes modifications, dont le premier effet a pu être de décomposer la molécule. D'ailleurs, l'émission par des particules ayant la masse de l'atome paraît une chose toute naturelle dans le cas d'un gaz monoatomique comme la vapeur de mercure; or l'analogie entre la série de raies de l'hydrogène et celles données par d'autres corps est telle qu'il est difficile de ne pas admettre l'analogie de constitution des particules qui les émettent.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le ralentissement subi par les rayons β lorsqu'ils traversent la matière.* Note de M. **Jean Danysz**, présentée par M. Lippmann.

Au moyen du procédé radiographique, que j'ai décrit dans des Mémoires antérieurs ([1]), j'ai étudié le ralentissement subi par les rayons β lorsqu'ils traversent la matière. Les résultats numériques que j'ai obtenus sont rassemblés dans le Tableau ci-dessous :

Numéro du faisceau.	y = RH. cm × gauss.			δy. Diminution δy de RH résultant de la traversée d'un écran pesant 0g,01 par cm².					
	a.	*b.*	Moyennes.	Al.	Sn.	Cu.	Ag.	Au.	Moyennes.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1*.....	1395	1388	1391	124	102	110	97	95	107
4......	1699	1662	1681	95	111	126	103	96	106
5*.....	1753	1743	1748	90	80	103	93	87	91
7......	1925	1911	1918	66	64	74	66	58	66
8......	1990	1977	1983	61	64	81	62	70	68
9*.....	2066	2027	2047	56	»	»	»	»	56
10......	2226	2222	2224	57	48	64	42	46	51
11*.....	2280	2269	2275	48	»	56	»	40	48
12......	2952	2927	2939	37	52	58	38	49	49
13*.....	3234	3221	3227	48	»	»	»	»	48
16*.....	4797	4781	4789	39	»	35	58	32	41
20......	5850	5800	5830	32	57	54	47	37	43

Les rayons β employés pour cette étude sont ceux de la radioactivité induite du radium ; la colonne 1 contient les numéros de ceux d'entre eux qui ont été utilisés.

([1]) *Comptes rendus*, juillet et novembre 1911 ; *Le Radium*, janvier 1912.

Les colonnes 2 et 3 donnent les valeurs du produit RH pour ces rayons en l'absence de tout écran (¹) (R est le rayon du cercle décrit par la particule β dans un champ magnétique H). Elles sont relatives à deux séries d'expériences effectuées avec deux tubes d'émanation différents. Il est facile de se rendre compte que les nombres de ces deux colonnes ne diffèrent pas en général de plus de 1 pour 100. J'ai pris pour valeurs définitives de y (RH) les nombres de la colonne 4 en calculant les valeurs moyennes de 2 et 3.

Les colonnes 5 à 9 donnent les diminutions de y, observées pour différents métaux, et rapportées à des écrans pesant $0^g,01$ par centimètre carré. Pour déterminer ces nombres, j'ai pris la différence entre les produits RH de la colonne 4 et les produits R'H obtenus pour les mêmes faisceaux lorsque le tube d'émanation était entouré d'un écran du métal étudié. Les faisceaux marqués d'un astérisque sont ceux pour lesquels ces déterminations ont été particulièrement difficiles, et ainsi plus sujettes à erreur.

Ces nombres étant obtenus en retranchant l'une de l'autre deux quantités peu différentes (RH et R'H) ne comportent pas une précision bien grande (environ $\frac{1}{5}$); cette restriction faite, on peut cependant observer qu'ils ne présentent pas de différence systématique appréciable d'une colonne à une autre, alors que les densités correspondantes varient de 2,6 pour Al à 19,5 pour Au. On peut donc, en première approximation, énoncer ce résultat, qu'un écran d'une épaisseur donnée produit sur les particules β un ralentissement proportionnel à sa densité.

Un point important à signaler est que ces résultats peuvent servir de base expérimentale à la détermination du nombre d'électrons contenus dans un atome. Une théorie du ralentissement des particules β par la matière a été proposée par Sir J.-J. Thomson (²); mais elle n'a été établie que pour des particules suffisamment lentes, pour qu'on puisse leur supposer une masse indépendante de la vitesse; on ne peut donc, en toute rigueur, l'appliquer aux rayons β étudiés ci-dessus, dont les plus lents ont une vitesse de $0,64c$ (c étant la vitesse de la lumière). Avant d'entreprendre une théorie plus générale, qui présente quelques difficultés, je crois intéressant de mentionner quelques résultats auxquels on est conduit en faisant usage de la théorie de J.-J. Thomson, au moins pour les plus lents

---

(¹) Les rayons β devaient toutefois traverser la paroi du tube de verre dans lequel l'émanation du radium était enfermée. Cette paroi avait une épaisseur de $0^{mm},007$ à $0^{mm},009$.

(²) *Conduction of electricity through gases*, 2e édition, p. 378.

des faisceaux ici étudiés : en premier lieu, on trouve que les ralentissements observés sont, comme ordre de grandeur, en harmonie avec ceux qui ont été tout récemment obtenus par M. Whiddington ([1]) pour les rayons cathodiques ; en second lieu, on peut en déduire pour le nombre d'électrons contenus dans un atome, un nombre du même ordre de grandeur que le poids atomique ([2]), ce qui est en bon accord avec les travaux publiés sur la dispersion des rayons α ([3]) et β ([4]).

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Application des méthodes de volumétrie physico-chimique au dosage des éléments de l'eau.* Note ([5]) de MM. **F. Dienert** et **A. Guillerd**, présentée par M. A. Müntz.

M. Dutoit a décrit sous ce nom des méthodes analytiques où l'appréciation d'un virage coloré est remplacée par la détermination d'une constante physique, dans l'espèce la conductivité électrique ([6]).

Nous avons cherché depuis une année à appliquer le principe de cette méthode à l'analyse de quelques éléments de l'eau.

Rappelons brièvement le principe de la méthode décrite par M. Dutoit ([7]). Lorsque dans une solution on suit, par les résistivités électriques, la précipitation d'un élément sous l'action d'un réactif approprié, on obtient, en inscrivant sur des coordonnées rectangulaires, — les volumes du réactif étant portés en abscisses et en ordonnées les résistivités correspondantes, — une courbe variant très régulièrement jusqu'au moment où l'élément à doser est complètement insolubilisé. A ce moment, sous l'action d'un excès de réactif, la courbe s'infléchit nettement et l'abscisse de ce point *d'inflexion* correspondant à un volume connu du réactif titré donne le poids de l'élément précipité.

Dans les eaux potables les éléments se présentent à un état de dilution

---

([1]) *Proc. Roy. Soc.*, t. LXXXVI, p. 360.

([2]) Dans cette évaluation j'ai attribué à la constante a qui figure dans la formule de J.-J. Thomson une valeur comprise entre 10^{-9} et 10^{-11}.

([3]) Rutherford, *Philosophical Magazine*, 1911.

([4]) J.-J. Thomson, *Proc. Camb. phil. Soc.*, 1909. — Crowther, *Proc. Roy. Soc.*, 1910.

([5]) Présentée dans la séance du 28 mai 1912.

([6]) D. Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, 1891. — Kohlrausch, etc. — Duboux (*Thèse*, Lausanne, 1908). — Dutoit et Duboux, *Comptes rendus*, 1908; *Journal de Chimie analytique*, 1908-1909. — Dutoit et Mojoïu, *Bull. Société vaud. Sc. nat.*, 1910. — Bruno et Turquand d'Anzay, *Comptes rendus*, 1912.

([7]) *Journal de Chimie physique*, 1910.

convenable ; mais quand la minéralisation s'élève, comme pour certaines eaux minérales, il sera utile d'étendre l'élément à doser jusqu'au $\frac{1}{10\,000}$ d'équivalent-grammes par litre.

Voici les détails de technique propres à chacun de ces dosages :

Chaux. — Le réactif employé est de l'oxalate de potasse, $\frac{N}{6}$ environ. On fixe exactement son titre à l'aide d'une solution de $CaCl^2$ chimiquement pur à 1^g pour 1000 dont un dosage gravimétrique a donné la teneur en CaO. On en dresse, après dilution convenable, la courbe de précipitation, sous l'action de l'oxalate de potasse dont le titre est obtenu par le point d'inflexion du graphique. Le dosage se poursuit sur 50^{cm^3} d'eau préalablement neutralisée par HCl en présence d'héliantine et alcalinisée ensuite par quelques gouttes de AzH^3 ; on ajoute 10^{cm^3} d'alcool et l'on titre, comme nous l'avons dit, par additions successives d'oxalate de K.

L'alcool est introduit dans la réaction pour diminuer l'absorption due à la faible solubilité du précipité, phénomène se traduisant par des variations irrégulières de la résistivité. M. Dutoit conseille, pour des raisons de même ordre, outre l'addition d'alcool, d'éviter de faire des déterminations dans le voisinage du point d'inflexion. On obtient ainsi un résultat plus exact en prolongeant les parties droites de la courbe en deçà et au delà du point singulier. Dès que ce point est dépassé, ce qui s'observe bien dans ce dosage, nous avons remarqué qu'il y a intérêt à faire des additions réduites du réactif, de façon à obtenir, de part et d'autre de l'inflexion, des différences de résistivités de même grandeur, comme l'indique d'ailleurs l'exemple de titration ci-dessous sur 50^{cm^3} d'une eau de la Vanne (a est la position du curseur au moment du silence du téléphone) :

Centièmes de centimètre cube d'oxalate de K, titrant $11^g,65$ de CaO pour 1000	0	15	30	45	Inflexion à 56,7 centièmes	60	65	70	75
Résistivités électriques $\left(\frac{100-a}{a}\right)$..	1448	1419	1388	1356		1308	1268	1228	1189

$$56,7 \times 0,1165 \times 20 = 132^{mg}\ CaO \text{ pour } 1000,$$

Résultat pondéral... 132^{mg} CaO pour 1000.

Acide sulfurique. — On modifie légèrement la minéralisation de l'eau à expérimenter en faisant bouillir 1 minute une quantité mesurée qu'on filtre ensuite et ramène à son volume primitif. La solution précipitante est de l'acétate de baryum à 2^g pour 1000, dont la faible conductibilité ionique de son radical, n'entrant pas dans la combinaison insoluble, permettait, suivant la remarque de M. Dutoit, d'espérer une inflexion nette. Cette solution est titrée, comme nous l'avons vu précédemment, par du sulfate de soude à $0^g,04$ pour 1000, en introduisant toutefois dans la réaction 10^{mg} de $CaCl^2$.

Ci-dessous une titration d'acide sulfurique sur une eau de Vanne (60^{cm^3}):

Centièmes de centimètre cube d'acétate de baryum, dont $1^{cm^3} = 0^{mg},52$ de SO^3	0	10	20	30	Inflexion à 44 centièmes	50	60	70	80
Résistivités électriques $\left(\frac{100-a}{a}\right)$..	1570	1558	1551	1445		1533	1528	1523	1519

$$\frac{0,0052 \times 44 \times 100}{68} = 3^{mg},8 \text{ de } SO^3 \text{ pour } 1000,$$

Dosage pondéral... $3^{mg},9$ de SO^3 pour 1000.

Magnésie. — Le dosage de la magnésie a été poursuivi en employant comme réactif précipitant le ferrocyanure de potassium à 1 pour 100. On le titre à l'aide d'une solution renfermant, par litre, 25^{mg} de $MgCl^2$ et $0^g,3$ de chlorure de calcium. Cette titration, ainsi que celle de l'eau elle-même, se font en mettant en présence dans la cuve 10^{cm^3} d'alcool et 1^{cm^3} de $CO^3Na^2 \frac{N}{5}$ pour 50^{cm^3} de liquide à expérimenter. On attend 30 minutes avant de commencer la titration.

L'addition de ce carbonate alcalin a été inspirée d'une remarque de M. Dutoit sur les lois de l'électrisation de contact, montrant que l'adsorption est diminuée si, la solution contenant des ions polyvalents négatifs (groupe $FeCy^6$), on vient à charger négativement le précipité. Le titrage du réactif, sans ces conditions, conduit, non à des droites, mais à une courbe régulière.

Exemple de titration sur 50^{cm^3} d'eau de Vanne:

Centièmes de centimètre cube de $FeCy^6K^4$, dont $1^{cm^3} = 1^{mg}$ MgO.	0	11	20,1	30,4	40,7	50,4	Inflexion à 64 pour 1000	89,6	100	110,5	120,3	130,2	140,7
Résistivités électriques $\left(\frac{100-a}{a}\right)$	1176	1142	1114	1083	1050	1020		930	910	890	871	853	834

$0^{mg},64 \times 20 = 12^{mg},8$ de MgO pour 1000,

Dosage pondéral... $12^{mg},6$ de MgO pour 1000.

En résumé, la méthode de volumétrie physico-chimique permet de doser très exactement la chaux, l'acide sulfurique et la magnésie dans les eaux naturelles, mais il y a lieu d'insister sur sa grande délicatesse. Ces dosages sont facilités, lorsqu'on a déjà une idée de la concentration des éléments à doser.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des glycol-alcoolates métalliques.* Note de M. E. Chablay, présentée par M. A. Haller.

Jusqu'à présent les glycol-alcoolates de sodium et de potassium sont seuls connus.

Würtz, dans son travail classique sur le glycol, annonçait que ce corps s'unit au sodium pour donner deux dérivés : 1° le glycol monosodé obtenu par l'action du sodium à froid sur le glycol; 2° le glycol disodé obtenu par fusion du dérivé monosodé solide avec un deuxième atome de sodium. Avec le potassium, l'action est tellement violente que le métal prend feu en charbonnant le glycol.

M. de Forcrand, répétant ces expériences, a constaté tout d'abord qu'il était impossible de dissoudre entièrement 1^{at} de sodium dans 1^{mol} de glycol et que, de plus, pour effectuer la deuxième substitution par l'action du glycol monosodé solide sur 1^{at} de sodium, il fallait opérer à une température telle qu'il y avait destruction complète de la matière. C'est pourquoi ce savant a imaginé, pour obtenir les deux glycols sodés purs, une élégante méthode basée sur ce fait que le glycol déplace les alcools méthylique et éthylique de leurs dérivés sodés :

$$CH^3ONa + C^2H^6O^2 = C^2H^5O^2Na + CH^3OH,$$
$$2CH^3ONa + C^2H^6O^2 = C^2H^4O^2Na^2 + 2CH^3OH.$$

L'emploi des deux méthodes que j'ai indiquées récemment : action d'un métal-ammonium sur un alcool ou double décomposition entre un alcoolate alcalin et un sel métallique m'a permis de préparer un certain nombre de glycol-alcoolates. En outre, l'action de la chaleur sur les glycol-monoalcoolates alcalins m'a fourni une réaction qui, à ma connaissance, n'avait pas encore été mentionnée et qui permet d'expliquer comment Würtz a pu obtenir un glycol disodé en chauffant à 190° le glycol monosodé avec du sodium.

Glycol-monoalcoolates alcalins. — Le glycol dissous dans AzH^3 liquide décolore immédiatement à — 50° la solution bleue d'un ammonium alcalin avec formation de précipités blancs insolubles. En partant d'un poids déterminé de glycol, la coloration bleue persistante est obtenue quand il s'est dégagé exactement 1^{at} d'hydrogène pour 1^{mol} de glycol; l'analyse du produit solide correspond à la formation d'un dérivé monosubstitué :

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} + AzH^3M' = \begin{matrix} CH^2OM' \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} + AzH^3 + H,$$

M′ représentant 1^{at} de sodium, de potassium ou de lithium.

Les glycol-monoalcoolates de sodium et de potassium sont très bien cristallisés; celui de lithium est une poudre blanche amorphe.

Glycol-dialcoolates alcalins. — Si l'on chauffe un glycol-monoalcoolate alcalin dans un courant d'hydrogène pur et sec, il commence à perdre du glycol vers 165°. A 200°, le départ du glycol devient très rapide; quand la réaction est terminée, il reste dans le tube une masse dure, amorphe, de glycol bisubstitué. Dans cette réaction 2^{mol} de glycol-monoalcoolate se sont unies pour perdre une molécule de glycol avec formation d'un glycol-dialcoolate alcalin

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2ONa \end{matrix} + \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2ONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH^2ONa \\ | \\ CH^2ONa \end{matrix} + \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}$$

Ce mécanisme explique la réaction de Würtz chauffant à 190° son glycol monosodé avec du sodium; ce dernier réagissait sur le glycol mis en liberté jusqu'à ce que tout soit transformé en glycol disodé. On remarquera également l'analogie qui existe entre cette réaction et la transformation des bicarbonates alcalins en carbonates neutres avec perte de H^2O et de CO^2 sous l'influence de la chaleur.

Glycol-alcoolates de calcium, baryum, strontium et plomb. — La théorie permettait de prévoir la formation des deux dérivés

$$\begin{matrix} & M'' & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ CH^2O & & OCH^2 \\ | & & | \\ CH^2OH & & CH^2OH \end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix} CH^2O \\ | \\ CH^2O \end{matrix} \rangle M''.$$

L'expérience montre que seuls les dérivés bisubstitués peuvent exister, les deux atomes d'hydrogène fonctionnel étant remplacés par un atome M″ de métal bivalent.

L'action d'un ammonium alcalino-terreux donne immédiatement un glycol-alcoolate neutre

$$\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} + (AzH^3)^4Ca = \begin{matrix} CH^2O \\ | \\ CH^2O \end{matrix} \rangle Ca + 4AzH^3 + H^2.$$

C'est encore le glycol-alcoolate neutre qui se produit quand on cherche à obtenir le monoalcoolate par double décomposition; théoriquement on

devrait avoir

$$2\begin{array}{l}CH^2ONa\\ \mid\\ CH^2OH\end{array} + (AzO^3)^2Ca = 2AzO^3Na + \begin{array}{lcl} & Ca & \\ & \diagup\;\diagdown & \\ CH^2O & & OCH^2\\ \mid & & \mid\\ CH^2OH & & CH^2OH\end{array}$$

Ce composé se détruit immédiatement, même à basse température, en glycol et glycol-alcoolate neutre

$$\begin{array}{lcl} & Ca & \\ CH^2O\diagup & & \diagdown OCH^2\\ \mid & & \mid\\ CH^2OH & & CH^2OH\end{array} = \begin{array}{l}CH^2O\diagdown\\ \mid \qquad\quad Ca\\ CH^2O\diagup\end{array} + \begin{array}{l}CH^2OH\\ \mid\\ CH^2OH\end{array}$$

Cette réaction rappelle en tous points la double décomposition entre un bicarbonate alcalin et un sel métallique, qui au lieu de fournir le carbonate acide $(CO^3)^2H^2M''$ donne le carbonate neutre avec dégagement de CO^2 dès la température ordinaire.

Glycol-alcoolates de thallium. — La double décomposition entre le glycol monosodé et l'azotate thalleux conduit de suite au dérivé bisubstitué. La réaction

$$(CH^2ONa - CH^2OH) + AzO^3Tl = AzO^3Na + (CH^2OH - CH^2OTl)$$

étant suivie de la décomposition immédiate à froid en

$$(CH^2OTl - CH^2OTl) \qquad \text{et} \qquad (CH^2OH - CH^2OH),$$

on retrouve, en effet, mélangé à AzO^3Na provenant des lavages, tout le glycol correspondant à ces transformations spontanées.

En résumé, les métaux alcalins sont seuls susceptibles de fournir des glycol-monoalcoolates stables à la température ordinaire; pour les alcalino-terreux et le plomb, les monoalcoolates n'existent pas plus que les bicarbonates correspondants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bromuration de la cyclohexanone et du cyclohexanol.* Note de MM. F. **Bodroux** et F. **Taboury**, présentée par M. A. Haller.

Dans une précédente Communication (*Comptes rendus*, t. 153, p. 349) nous avons montré que le brome, agissant en présence du bromure d'alu-

minium sur la cyclohexanone transforme celle-ci en un dérivé tétrabromé.

Ce composé fond à 119° en un liquide rouge qui, maintenu à cette température, laisse bientôt dégager des bulles gazeuses. A 125°, la décomposition est plus rapide; il y a mise en liberté de vapeurs de brome, formation d'acide bromhydrique et d'un liquide à odeur de phénol, soluble dans les alcalis.

Ce liquide est un mélange de plusieurs monobromophénols et du dibromo-2.6-phénol dont la formation est exprimée par les équations suivantes :

$$C^6H^6Br^4O = Br^2 + HBr + C^6H^4Br - OH,$$
$$C^6H^6Br^4O = 2HBr + C^6H^3Br^2 - OH.$$

Par action du brome, à froid et au soleil, sur la cyclolexanone, Wallach (*Lieb. Ann. Ch.*, t. CCCXLIII, p. 133) a obtenu un dérivé tétrabromé de ce corps fusible à 119°-120°, se détruisant entre 120° et 130° en perdant H Br et en fournissant du dibromo-2.6-phénol. Nous avons préparé ce composé et nous avons constaté qu'il est identique au nôtre.

La méthode de Wallach et celle que nous avons indiquée ne fournissent pas la tétrabromocyclohexanone avec un bon rendement. Dans le but d'augmenter celui-ci, nous avons opéré au sein du tétrachlorure de carbone, en présence de quantités variables de bromure d'aluminium, de chlorure d'aluminium, de chlorure de zinc. Ces essais n'ont pas fourni d'excellents résultats. Nous avons alors supprimé les sels métalliques anhydres et traité directement la cétone par le brome dilué dans CCl^4. Dans ces conditions, le rendement en tétrabromocyclohexanone s'améliore beaucoup; il oscille suivant les conditions dans lesquelles on se place entre 80 et 95 pour 100.

Si l'on effectue, à la température ambiante, la bromuration de la cyclohexanone en présence de l'acide acétique, le rendement en dérivé tétrabromé tombe à 50 pour 100. En opérant à la température d'ébullition de ce solvant, il y a une réaction énergique et celle-ci fournit, à côté de produits goudronneux que nous n'avons pu purifier, une notable quantité de *tribromo*-2.-4.6-*phénol*.

Le brome en solution dans le tétrachlorure de carbone attaque le cyclohexanol. La réaction est peu énergique et il se dégage régulièrement de l'acide bromhydrique. Qu'on opère à la température du laboratoire ou à celle d'ébullition du dissolvant, que la durée de la réaction soit 2 heures ou 48 heures, celle-ci fournit toujours, avec le même rendement, les mêmes

composés, *tétrabromocyclohexanone* et *dibromocyclohexane*.

$$C^6H^{11}OH + Br^2 = 2HBr + C^6H^{10}O,$$
$$C^6H^{10}O \quad + Br^8 = 4HBr + C^6H^6Br^4O.$$

$$C^6H^{11}OH + 2Br = HBr + C^6H^{10}Br - OH,$$
$$C^6H^{10}Br - OH + HBr = C^6H^{10}Br^2 + H^2O.$$

En traitant par le brome, au sein de l'acide acétique bouillant, le cyclohexanol, cet alcool est détruit. Il se dégage en abondance de l'acide bromhydrique et, comme dans le cas de la cyclohexanone, il y a formation en quantité notable de *tribromo*-2.4.6-*phénol*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dibromophénylisoxazolone et dérivés.* Note [1] de M. **André Meyer**, présentée par M. E. Jungfleisch.

La *phénylisoxazolone*, possédant un groupement CH^2 négatif, j'ai essayé de la transformer, par application des méthodes générales connues, en dérivé cétonique. Ce résultat n'a pu être obtenu jusqu'ici, la molécule étant détruite, avec formation, dans la plupart des cas, de *benzonitrile*.

J'ai alors remplacé cette cétone par le dérivé dibromé correspondant. Les dérivés méthyléniques possèdent, en effet, la propriété de substituer directement par le brome leurs atomes d'hydrogènes négatifs. La phénylisoxazolone ne fait pas exception à cette règle.

Préparation. — La 4.4-*dibromophénylisoxazolone* se prépare en ajoutant peu à peu deux molécules de brome à une molécule de phénylisoxazolone, les deux réactifs étant dilués dans un solvant convenable, l'acide acétique, par exemple. Il se dégage HBr; la réaction terminée, le dérivé dibromé est isolé par addition d'eau. On le purifie par cristallisation dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, par exemple. Le rendement est très voisin de la théorie.

Propriétés. — La 4.4-*dibromophénylisoxazolone*, $C^9H^5O^2NBr^2$, constitue un composé incolore, fondant à 76°-77°, sans décomposition. Très soluble dans l'éther, le chloroforme, l'acétone et l'éther acétique, il l'est moins dans l'alcool ou l'acide acétique. Par évaporation lente de ses solutions, on l'obtient en gros cristaux hexagonaux très réfringents. Sa formule de

(1) Présentée dans la séance du 28 mai 1912.

constitution est la suivante :

$$\begin{array}{l} C^6H^5 - C \overset{3\quad 4}{=\!=} CBr^2 \\ \quad\quad N^{2} \quad {}_{1} \quad {}^{5}CO \\ \quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

Le brome peut être éliminé facilement à l'aide de divers réactifs, les *hydrazines* en particulier.

Action de la phénylhydrazine. — Une solution de *phénylhydrazine* (3^{mol}) réagit immédiatement sur une solution de 1^{mol} de dérivé dibromé, en produisant une *hydrazone*, $C^{15}H^{11}O^2N^3$. Sa formation est accompagnée d'un notable dégagement de chaleur. Cette hydrazone est identique au *benzène-azo-phénylisoxazolone* [1]. On peut conclure de cette expérience que les deux atomes de brome se trouvent bien fixés au carbone 4, comme il a été admis ci-dessus.

Dans les mêmes conditions, la *para-nitrophénylhydrazine* conduit à une *p-nitrophénylhydrazone*, $C^{15}H^{10}O^4N^4$, identique au *p-nitrobenzène-azo-phénylisoxazolone* [2].

Les azoïques mixtes dérivant de la phénylisoxazolone ne se différencient donc pas des hydrazones correspondantes.

Action des phénylhydrazines substituées. — Il m'a paru intéressant d'étudier l'action des hydrazines substituées asymétriques : j'ai choisi, à ce point de vue, la *méthylphénylhydrazine asym.*, la *benzoylphénylhydrazine asym.* et enfin la *benzylphénylhydrazine asym.*

Le premier de ces composés produit avec le dérivé dibromé une *méthylphénylhydrazone* $C^{16}H^{13}O^2N^3$, cristallisant de l'alcool ou de l'acide acétique en fines aiguilles orangées, fondant à 148° sans décomposition. Ce produit est peu soluble à froid dans l'alcool et l'acide acétique.

La *benzoylphénylhydrazine asym.* ne conduit pas à la formation d'une benzoylhydrazone, mais on observe la production du *benzène-azo-phénylisoxalone*, le groupe benzoyle se trouvant détaché dans cette réaction.

La *benzylphénylhydrazine asym.* fournit normalement une *benzylphénylhydrazone*, $C^{22}H^{17}O^2N^3$, fondant à 126°-127°, sans se décomposer, et se présentant en aiguilles prismatiques jaune foncé, après cristallisation dans

---

(1) CLAISEN et ZEDEL, *D. ch. G.*, t. XXIV, p. 142. — ANDRÉ MEYER, *Comptes rendus*, t. 150, p. 1767.

(2) MEYER, *Comptes rendus*, t. 152, p. 611.

l'alcool ou l'acide acétique. Elles sont très solubles dans l'éther, l'acétone ou le chloroforme.

Action de la semi-carbazide. — La *semi-carbazide*, en milieu hydro-alcoolique, donne, en présence d'acétate de sodium, une *semi-carbazone*, $C^{10}H^8O^3N^4$. Ce produit s'obtient en fines aiguilles jaune pâle, se décomposant vers 230°-232°, peu solubles dans l'alcool ou l'acide acétique.

Action de l'hydroxylamine. — L'*hydroxylamine* réagit de même sur le dérivé dibromé, en fournissant une *oxime* $C^9H^6O^3N^2$, laquelle est *identique* à l'*isonitroso-phénylisoxazolone*.

Action des amines. — Les amines éliminent également le brome du dérivé dibromé.

Les *amines hétérocycliques* permettent de préparer des *acides rubazoniques*. L'*amino-antipyrine*, par exemple, en milieu alcoolique, produit une coloration rouge foncé. Par précipitation par l'eau et extraction au chloroforme, on isole l'*antipyryl-imino-cétophénylisoxazolone*. Cet acide rubazonique mixte, déjà préparé par une autre méthode (¹), possède la constitution

$$\begin{array}{ccccccc} C^6H^5-C & \!\!-\!\!\!-\!\!\!- & C & = & N-C & = & C-CH^3 \\ N & & CO & & OC & & N-CH^3 \\ & O & & & & N-C^6H^5 & \end{array}$$

Action de l'indoxyle. — La dibromophénylisoxazolone permet d'obtenir des *dérivés indigoïdes*. L'*acide indoxylique*, ou une solution d'*indoxyle*, réagissant, en présence d'acétate de sodium ou de pyridine, sur une quantité équivalente de dibromé, produisent une coloration violacée intense; après quelques instants de chauffe au bain-marie, il se forme un précipité. Celui-ci, épuisé par l'acétone et l'éther acétique, abandonne le *phénylisoxazol-indol-indigo*, lequel est recristallisé dans l'acide acétique. La production de ce composé a lieu selon l'équation

$$\begin{array}{ccc} C^6H^5-C & \!\!-\!\!\!- & CBr^2 \\ N & & CO \\ & O & \end{array} + \begin{array}{c} CH^2-NH \\ | \qquad | \\ CO-C^6H^4 \end{array} = 2HBr + \begin{array}{ccccc} C^6H^5-C & \!\!-\!\!\!- & C & = & C-NH \\ N & & CO & & OC \quad -C^6H^4 \\ & O & & & \end{array}$$

Ce corps est identique avec celui préparé par M. Wahl, par action du

(¹) ANDRÉ MEYER, *Comptes rendus*, t. 152, p. 1679.

chlorure d'isatine sur la phénylisoxazolone [1]. Il se dissout facilement dans l'acétone, l'éther acétique, assez peu à froid dans l'alcool ou le chloroforme. L'acide sulfurique concentré donne une solution rouge grenat foncé.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Bromuration de quelques composés hydroaromatiques.* Note [2] de MM. **F. Bodroux** et **F. Taboury**, présentée par M. Charles Moureu.

Nous avons précédemment montré (*Comptes rendus*, t. 152, p. 1252) que le brome, agissant en présence d'une petite quantité de bromure d'aluminium, transforme le dibromo-1.2-cyclohexane en benzène hexabromé.

En faisant subir le même traitement aux composés suivants :

Dichloro-1.2-cyclohexane,
Chloro-1-iodo-2-cyclohexane,
Chloro-1-dibromo-1.2-cyclohexane,

dérivés dichlorés, *trichlorés*, *tétrachlorés*, liquides du cyclohexane, obtenus par le procédé de Sabatier et Mailhe, il y a eu, dans tous les cas, formation de benzène hexabromé ; mais, alors que cette substance est fournie par les dérivés dichlorés du cyclohexane avec un rendement de 70 pour 100 environ, celui-ci s'abaisse à 50 pour 100 avec le dérivé tétrachloré.

Dans les mêmes conditions, le *tétrachlorocyclohexane*, fusible à 173°, et l'*hexabromure de benzine*, insolubles dans le brome, ne sont pas attaqués par ce réactif, quelle que soit la durée du contact. Le *chlorocyclohexène* Δ' réagit, par contre, avec énergie et il fournit le benzène hexabromé avec un rendement de 70 pour 100.

Nous avons également bromé, en présence du bromure d'aluminium, l'hydrocarbure (ébull. 80°-81°) que fournit l'action de la quinoléine sur le dibromo-1.2-cyclohexane, et un hydrocarbure (ébull. 82°-84°) que nous avons obtenu en petite quantité dans la préparation du chlorocyclohexène Δ' à partir de la cyclohexanone. Ces corps, qui paraissent être des mélanges, nous ont fourni C^6Br^6, le premier avec un rendement de 74 pour 100, le second 52 pour 100.

Les liquides précédents renfermant des cyclohexadiènes, nous avons

(1) A. Wahl, *Comptes rendus*, t. 148, p. 352.
(2) Présentée dans la séance du 28 mai 1912.

essayé, en les bromant à froid, d'obtenir un ou plusieurs dérivés tétrabromés du cyclohexane. Seul, le produit préparé avec le dibromo-1.2-cyclohexane, nous a conduits, avec un mauvais rendement, au résultat cherché.

En solution chloroformique fortement refroidie, l'hydrocarbure (ébull. 80°-81°) a été traité par la quantité de brome nécessaire pour le transformer, par addition, en $C^6H^8Br^4$. Puis le mélange liquide, coloré en rouge par une portion de l'halogène qui n'a pas réagi, a été abandonné au repos, pendant 3 jours, et nous avons eu soin de le placer au soleil le plus longtemps possible; il s'est dégagé une faible quantité d'acide bromhydrique. Par évaporation, nous avons obtenu un liquide huileux, qui lentement a abandonné un composé solide. Celui-ci cristallise dans la ligroïne et dans l'alcool en gros prismes fusibles à 85°-86°; il possède la composition d'un *tétrabromocyclohexane*.

L'huile qui l'a laissé déposer a été soumise à la distillation dans un courant de vapeur d'eau. Le liquide recueilli bout sous 25^{mm} entre 102° et 103°; il possède la composition et les propriétés du *dibromo*-1.2-*cyclohexane*. L'hydrocarbure employé est donc un mélange et, comme l'a reconnu Harries (*Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. II, p. 319), il renferme du cyclohexène.

Le *tétrabromocyclohexane*, fusible à 85°-86°, est lentement attaqué par le brome tenant en dissolution 1 pour 100 d'aluminium. Le produit de la réaction est un mélange de plusieurs composés solides qu'il ne nous a pas été possible d'obtenir à l'état pur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les dérivés nitrés de l'oxyde de diphénylène.* Note de M. **A Mailhe**, présentée par M. Charles Moureu.

On connaît actuellement un très petit nombre de dérivés de l'oxyde de diphénylène, $C^6H^4 - C^6H^4$ (reliés par O). Un dérivé dinitré a été signalé par Hoffmeister [1], avec un point de fusion de 200°, et son dérivé diaminé fond à 188° [2].

En 1908 Borsche et Bothe [3] ont décrit le mononitrodiphénylène, qu'ils ont préparé par action de NO^3H sur la solution acétique de l'oxyde

(1) Hoffmeister, *Liebig's Annalen der Chimie*, t. CLIX, p. 214.
(2) Galewsky, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. CCLXIV, p. 192.
(3) Borsche et Bothe, *Deut. chem. Gesell.*, t. XLI, p. 1940.

de diphénylène. Ce composé fond à 181-182°, et l'amine correspondante fond à 94°. Ces savants ont préparé un certain nombre de dérivés de cette amine.

L'étude des dérivés nitrés de l'oxyde de diphénylène est, on le voit, fort incomplète. Je me suis proposé de la reprendre en utilisant l'oxyde de diphénylène, qu'on prépare si aisément, par la méthode Sabatier et Mailhe, à l'aide de la thorine.

La nitration directe de l'oxyde de diphénylène, effectuée à l'aide d'acide azotique fumant, conduit à une masse visqueuse brune. Si on la traite par de l'éther, elle se change en une poudre jaune, qu'on sèche facilement. La fusion de cette poudre commence vers 180°, et n'est complète que vers 205°-210°. Ce n'est pas un composé défini. Je l'ai soumise à des épuisements successifs à l'aide de benzine et d'alcool, afin d'en isoler un composé bien net.

1° La benzine dissout une partie de la poudre. Par évaporation du solvant, il reste des écailles fondant à 140°-150°. Ce résidu n'est pas pur. Repris par l'alcool bouillant, il abandonne à ce dernier une fraction qui fond à 122°; le résidu insoluble dans l'alcool fond à 168°.

2° Après le traitement à la benzine, la poudre a été traitée par l'alcool bouillant, une portion s'est dissoute; après évaporation de l'alcool, elle fond à 122°.

Le résidu provenant de ces deux traitements à la benzine et à l'alcool fond nettement à 245°.

J'ai séparé ainsi du produit brut de la nitration directe trois composés :

1° Le corps fondant à 245° est l'*oxyde de diphénylène dinitré*,

$$\begin{array}{c} NO^2 \\ C^6H^3 \langle \!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\rangle C^6H^3 - NO^2 \\ O \end{array}$$

(N pour 100 trouvé 11,2; calculé 10,8). D'après Krämer et Weingerber, l'attache des noyaux sur l'oxygène se faisant en position 2, il en résulte, d'après toutes les analogies, que les deux résidus nitrés se sont placés en para par rapport à l'oxygène.

2° Le corps fondant à 168° est l'*oxyde de diphénylène tétranitré*,

$$\begin{array}{c} (NO^2)^2 \\ C^6H^2 \langle \!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!\rangle C^6H^2(NO^2)^2 \\ O \end{array}$$

(N pour 100 : trouvé 15,7; calculé 16,1).

3° Le corps fondant à 122° est *l'oxyde de diphénylène pentanitré* (N pour 100 : trouvé 17,5 ; calculé 17,8). Ces deux corps existent en proportions faibles, et l'on comprend que leur présence ait pu abaisser le point de fusion du dérivé dinitré décrit par Hoffmeister.

Le dérivé dinitré, réduit par le fer et l'acide acétique, fournit une diamine fondant à 125°. Elle donne une coloration rouge sang avec le perchlorure de fer.

Lorsqu'on poursuit la nitration des dérivés polynitrés précédents avec le mélange sulfonitrique additionné d'un excès d'acide azotique fumant, on obtient un composé qui fond à 135°. C'est *l'oxyde de diphénylène hexanitré*

$$\underbrace{C^6H(NO^2)^3 - C^6H(NO^2)^3}_{O}$$

(N pour 100 ; trouvé 18,8 ; calculé 19,1).

Une nitration plus énergique ne donne pas de dérivé nitré supérieur. Mais si l'on dissout le composé hexanitré dans l'acide sulfurique fumant chaud, il fournit, après traitement par l'eau, une poudre blanche fondant à 215°. C'est le dérivé *disulfoné de l'oxyde de phénylène hexanitré*,

$$\underbrace{C^6(NO^2)^3(SO^3H)C^6(NO^2)^3(SO^3H)}_{O}$$

(N pour 100 : trouvé 13,8; calculé 14. — SO^4H^2 pour 100 : trouvé 19,2 ; calculé 19,1.)

Lorsqu'on traite à chaud la dissolution acétique de l'oxyde de diphénylène par l'acide azotique fumant, on obtient des aiguilles soyeuses jaunes. Purifiées par des traitements à l'alcool et à l'éther, elles deviennent blanches et fondent à 175°. Elles constituent le dérivé *mononitré de l'oxyde de diphénylène*, $\underbrace{C^6H^4 - C^6H^3NO^2}_{O}$. Ce corps a été déjà isolé par Borsche et Bothe. Sa réduction par le fer et l'acide acétique est très pénible; elle conduit à l'amine, $\underbrace{C^6H^4 - C^6H^3NH^2}_{O}$, qui fournit avec le chlorure de chaux une coloration rose.

Sauf ce dernier dérivé, les composés nitrés précédents étaient tous inconnus. L'oxyde de paradicrésylène conduit aussi à des dérivés nitrés.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'emploi des carbonates dans la préparation catalytique des cétones.* Note de M. **J.-B. Senderens**, présentée par M. Charles Moureu.

Dans une série de Communications ([1]) j'ai fait connaître une méthode générale de préparation des cétones grasses et aromatiques, fondée sur la décomposition directe des acides organiques par l'action catalytique de la thorine, de la zircone et des oxydes d'uranium. Ce procédé est entré dans la pratique des laboratoires, et je n'aurais pas eu à y revenir si l'on n'avait semblé récemment en attribuer le principe à Squibb.

En réalité, ce chimiste s'est borné à transformer l'acide acétique en propanone, et cette expérience remonte à l'année 1895 ([2]). Après avoir constaté que les vapeurs d'acide acétique, en passant dans un serpentin en fer chauffé vers 600°, subissaient une légère décomposition, Squibb remarqua que cette décomposition augmentait lorsque le tube était rempli de pierre ponce, et qu'elle devenait presque complète lorsque, à la pierre ponce, il mêlait du carbonate de baryum. Il n'est nullement question de catalyse dans ce dispositif, où Squibb, comme l'indiquent ses Mémoires, s'est préoccupé de répartir convenablement la chaleur de manière à décomposer l'acide acétique avec le minimum de produits inflammables (CH^4, CO, etc.).

C'est Conroy qui, en rapportant l'expérience de Squibb, en 1902, attribua au carbonate de baryum une action catalytique, qui lui paraissait devoir être commune aux carbonates de tous les métaux dont les acétates fournissent la propanone par calcination ([3]). Et, en effet, quelques années plus tard, Ipatiew obtenait, avec les carbonates de strontium, de cérium et de zinc, les mêmes rendements en propanone qu'avec le carbonate de baryum ([4]). Je suis arrivé aux mêmes résultats avec le carbonate de calcium.

On comprendra qu'il en soit de la sorte, si le premier effet de l'acide acétique sur ces carbonates est de les transformer en acétates, lesquels se

---

([1]) J.-B. Senderens, *Comptes rendus*, t. 148, p. 927; t. 149, p. 213 et 995; t. 150, p. 111, 702 et 1336; t. 152, p. 90 et 384.

([2]) *Journ. Am. chem. Soc.*, 1895, p. 187; *Journ. Soc. chem. Ind.*, t. XIV, p. 506 et t. XV, p. 612.

([3]) Conroy, *Revue générale des Sciences*, t. XIII, 1902, p. 574.

([4]) Ipatiew, *Journ. Soc. phys. chim. r*, t. XL, 1908, p. 514.

décomposeront ensuite plus ou moins, selon la température, comme dans la préparation classique de la propanone. Or, c'est bien ainsi que s'accomplit la réaction.

Avec le marbre blanc, très finement pulvérisé, sur lequel on dirige des vapeurs acétiques, on a, jusqu'à 380°, formation exclusive d'acétate de calcium. En élevant ensuite progressivement la température, tandis que l'acétate continue à se former, une partie se détruit, et si la formation est à peu près aussi rapide que la destruction, comme cela se produit vers 480°, la réaction présentera l'aspect d'un phénomène catalytique.

Les choses se passent exactement comme pour la chaux, dont j'ai décrit l'action décomposante vis-à-vis de l'acide acétique, et c'est également comme la chaux que se comportent les carbonates par rapport aux homologues de cet acide (¹).

Avec les carbonates de baryum et de calcium, de même qu'avec la chaux, les acides butyrique, isobutyrique et isovalérique fournissent des sels qui ne commencent à se décomposer que bien au-dessus de 400°, en donnant des quantités insignifiantes de cétones. Les vapeurs de 25^{cm^3} d'acide isobutyrique, par exemple, en passant, vers 480°, sur le carbonate de baryum, ont fourni seulement 3^{cm^3} d'un liquide renfermant $2^{cm^3},5$ d'acide non altéré et d'eau, et un résidu de $0^{cm^3},5$ où se trouvait l'isobutyrone, reconnaissable à son odeur de menthe camphrée. Il s'était formé, en même temps, une notable proportion de produits pyrogénés, comme l'indique l'analyse suivante du gaz dégagé :

Gaz carbonique	50	pour 100
Carbure éthylénique	23,3	»
Oxyde de carbone	8,2	»
Hydrogène	18,5	»

Il résulte de cet exposé que les carbonates ne se distinguent pas de tant d'autres corps qui fournissent, comme je l'ai montré, d'assez bons rendements en propanone avec l'acide acétique, mais qui, vis-à-vis des homologues de cet acide, sont à peu près inactifs, ou ne les décomposent que d'une façon irrégulière.

Telle est, en particulier, la poudre de zinc, dont Iahn s'était servi dès 1880 (15 ans par conséquent avant l'expérience de Squibb) pour décomposer les acides formique, acétique, butyrique, soit par leur passage

(¹) J.-B. SENDERENS, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 907.

sur cette poudre chauffée au-dessus de 300°, soit par leur distillation sur la poudre en question [1]. Ainsi que je l'ai constaté, la poudre de zinc, chauffée dans un courant de vapeurs d'acides organiques, fournit, avec l'acide acétique, 60 pour 100 environ de propanone; mais, avec l'acide propionique, le rendement en cétone est très faible, et à peu près nul pour les acides isobutyrique et isovalérique [2].

C'est également à la transformation de l'acide acétique en propanone que s'étaient bornées les recherches faites par Ipatiew avec un certain nombre de carbonates, d'oxydes et de métaux [3].

Ce mode de réaction paraissait donc spécial à l'acide acétique, et l'on pouvait croire qu'il en serait des cétones comme des carbures forméniques, dont la préparation par la décomposition pyrogénée des acides gras ne réussit que pour le premier terme, le méthane.

C'est dans ces conditions que je fus assez heureux pour rencontrer, dans la thorine d'abord, et ensuite dans la zircone et l'uranyle, des catalyseurs qui m'ont permis d'instituer une méthode générale de préparation catalytique des cétones, facilement applicable aux acides aromatiques comme aux acides gras, et n'ayant par cela même aucune ressemblance avec les expériences de Squibb, de Iahn et d'Ipatiew.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la triméthyldiapoharmine, base nouvelle provenant de la réaction d'Hofmann appliquée à l'apoharmine.* Note de **M. V. Hasenfratz**, présentée par M. A. Haller.

On sait que l'apoharmine $C^8H^8N^2$ forme la partie azotée de la harmaline $C^{13}H^{14}N^2O$ et de la harmine $C^{13}H^{12}N^2O$. L'étude de ce noyau, d'apparence fort simple, est de la plus grande importance pour la recherche de la constitution de ces deux alcaloïdes.

Il était intéressant d'effectuer la réaction d'Hofmann sur l'apoharmine dans le but d'éliminer, si possible, les deux atomes d'azote qu'elle renferme et d'aboutir à des composés plus simples pouvant renseigner sur la structure moléculaire de cette base. Cette méthode a été appliquée avec succès à un certain nombre d'alcaloïdes et a été employée récemment par

(1) Hans Iahn, *D. ch. G.*, t. XIII, p. 2107.
(2) J.-B. Senderens, *Bull. Soc. chim.*, 4e série, t. V, p. 908.
(3) Ipatiew, *loc. cit.*

MM. Moureu et Valeur au cours de leurs recherches sur la dégradation de la spartéine.

J'ai été ainsi amené à préparer successivement l'*apoharmine*, l'*iodhydrate de méthylapoharmine*, la *méthylapoharmine*, l'*iodométhylate de méthylapoharmine*, le *méthylhydrate de méthylapoharmine* et à distiller ce dernier dans le vide. Les résultats de ces diverses opérations font l'objet de cette Note.

L'*apoharmine* a été obtenue par un procédé beaucoup plus avantageux que celui de O. Fischer et que j'ai indiqué dans une précédente Communication (¹).

L'apoharmine $C^8H^8N^2$ se combine à l'iodure de méthyle en donnant l'*iodhydrate de méthylapoharmine* $C^8H^7N^2CH^3,HI$, que la potasse décompose en *méthylapoharmine* $C^8H^7N^2CH^3$. O. Fischer purifie cette dernière base par cristallisation dans un mélange de benzine et de ligroïne et obtient des aiguilles fondant à 77°-78° (²). En reprenant cette question, j'ai constaté que la méthylapoharmine, quoique soluble dans l'eau, pouvait cristalliser aisément dans ce dissolvant. Les cristaux, séchés à l'air, ont pour formule $C^8H^7N^2CH^3 + 2H^2O$ et fondent à 64°. Ils se déshydratent complètement dans le vide ou à l'air sec et le point de fusion du produit anhydre est alors de 183°.

La méthylapoharmine se prête à la formation de dérivés halogénés monosubstitués; à côté de la bromométhylapoharmine $C^8H^6BrN^2CH^3$ déjà décrite (³), j'ai préparé l'*iodométhylapoharmine* $C^8H^6IN^2CH^3$. Pour cela, il suffit de traiter une solution aqueuse de méthylapoharmine, additionnée de potasse, par l'iode dissous dans l'iodure de potassium; le précipité formé cristallise dans l'alcool en aiguilles incolores, point de fusion 156°. On l'obtient encore par l'action de la potasse sur le produit résultant de la combinaison de l'iodoapoharmine avec l'iodure de méthyle. L'iodométhylapoharmine est une base monoacide : elle fournit un chlorhydrate cristallisé $C^8H^6IN^2CH^3, HCl + 2H^2O$, et un chloroplatinate jaune cristallin $(C^8H^6IN^2CH^3, HCl)^2PtCl^4$.

La méthylapoharmine s'unit à l'iodure de méthyle en formant l'*iodométhylate de méthylapoharmine* $C^8H^7N^2CH^3, CH^3I$: aiguilles blanches, solubles dans l'eau et dans l'alcool méthylique. La potasse est sans action sur ce composé; par contre, l'oxyde d'argent, en présence de l'eau, le trans-

(¹) V. Hasenfratz, *Comptes rendus*, t. 154, p. 704.

(²) O. Fischer, *Berichte*, t. XXX, p. 2488.

(³) V. Hasenfratz, *Comptes rendus*, t. 154, p. 216.

forme en *méthylhydrate de méthylapoharmine* $C^8H^7N^2(CH^3)^2OH$, d'après l'équation

$$C^8H^7N^2(CH^3)^2I + Ag(OH) = AgI + C^8H^7N^2(CH^3)^2OH.$$

La solution de méthylhydrate de méthylapoharmine, séparée de l'iodure d'argent par filtration, a une réaction très alcaline et possède une fluorescence bleue intense. On évapore cette solution dans le vide. Le résidu solide, à peine coloré, est alors chauffé jusqu'à distillation. On recueille une huile jaune qui, au bout de quelques jours, fournit des cristaux qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'éther absolu. Finalement, on obtient des tablettes incolores, très solubles dans l'alcool, solubles dans l'éther et fondant à 74°,5. Ces cristaux, mis en contact avec l'eau froide, se liquéfient sans s'y dissoudre : cette propriété est due probablement à la formation d'un hydrate insoluble, liquide à la température ordinaire.

L'analyse élémentaire de la nouvelle base et le dosage de platine dans son chloroplatinate correspondent à la formule $C^{19}H^{22}N^4$, et l'on peut exprimer la décomposition du méthylhydrate de méthylapoharmine par l'équation

$$2C^8H^7N^2(CH^3)^2OH = CH^3OH + H^2O + C^{19}H^{22}N^4.$$

On voit que cette réaction met en jeu quatre méthyles dont un s'élimine par suite de la formation d'alcool méthylique; il faut donc admettre que les trois autres sont implicitement contenus dans la formule $C^{19}H^{22}N^4$ qu'on peut alors écrire $C^{16}H^{13}(CH^3)^3N^4$. La nouvelle base $C^{19}H^{22}N^4$ serait un dérivé triméthylé d'une diapoharmine hypothétique $(C^8H^8N^2)^2$ ou $C^{16}H^{16}N^4$: je propose de la désigner sous le nom de *triméthyldiapoharmine*.

En appliquant à cette base la méthode classique de Herzig et Meyer, j'ai constaté qu'elle renfermait deux méthyles unis à l'azote; il faut en conclure que le troisième est rattaché directement à la partie carbonée de la molécule de la triméthyldiapoharmine. On peut interpréter ce fait en admettant que la décomposition du méthylhydrate de méthylapoharmine est accompagnée d'une migration dans le noyau d'un des méthyles primitivement liés à l'azote.

Malgré ses quatre atomes d'azote, la triméthyldiapoharmine se comporte comme une base diacide. Elle donne un chloroplatinate jaune cristallin $C^{19}H^{22}N^4 2HCl, PtCl^4$ et un diiodométhylate $C^{19}H^{22}N^4, 2CH^3I$ qui cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

On voit, d'après les faits précédents, que la réaction d'Hofmann

n'aboutit pas à la dégradation de l'apoharmine $C^8H^8N^2$; elle conduit, au contraire, à une base complexe renfermant 4^{at} d'azote : la triméthyl-diapoharmine $C^{19}H^{22}N^4$. Peut-être faut-il attribuer ce résultat inattendu au nombre restreint d'atomes d'hydrogène contenus dans l'apoharmine. On sait, en effet, que la réaction d'Hofmann se poursuit normalement dans le cas de la pipéridine $C^5H^{11}N$, tandis qu'elle échoue avec la pyridine C^5H^5N. Il serait donc très intéressant d'appliquer la méthode d'Hofmann à la base résultant de la réduction complète de l'apoharmine; malheureusement, celle-ci se laisse difficilement réduire et encore n'obtient-on qu'un dérivé dihydrogéné : la dihydroapoharmine $C^8H^{10}N^2$, isolée par O. Fischer [1].

BOTANIQUE. — *Sur la structure de deux Mélastomacées épidendres à racines tubérisées de l'Est de Madagascar.* Note de M. **H. Jacob de Cordemoy**, présentée par M. Gaston Bonnier.

La seule Mélastomacée à racines tubéreuses connue jusqu'à présent paraît être celle que Baillon, en 1877, a nommée *Dissochæta sarcorhiza*. Recueillie d'abord par Dupetit-Thouars, puis par Boivin à l'île Sainte-Marie, et qualifiée par ce dernier de *fausse parasite*, elle se trouvait sans doute sur le tronc des arbres. Il en est bien ainsi pour les deux espèces nouvelles que nous voulons faire connaître et qui appartiennent encore à la flore malgache. Ce sont deux *Medinilla : M. tuberosa* Jum. et Perr. et *M. rubrinervis* Jum. et Perr. [2]. Ces plantes sont épidendres. Leur tige comprend des rameaux dressés et des rhizomes qui portent à la fois des fascicules de fleurs rouges et de nombreuses racines latérales, normales ou tubérisées. Elles se distinguent aisément par leurs feuilles : le *M. rubrinervis* a des feuilles ovales-lancéolées, triplinerves, très aiguës aux deux extrémités, tandis que celles du *M. tuberosa* sont ovales, plus grandes et plus larges, anguleuses aux deux extrémités, quintuplinerves.

Les racines tubérisées sont, dans les deux espèces, insérées de distance en

---

(1) O. Fischer, *Berichte*, t. XXII, p. 641.

(2) Ces plantes, récoltées par M. Perrier de la Bathie, ont été déterminées par M. le professeur Jumelle, qui a eu l'obligeance de m'en remettre des échantillons. Elles seront décrites ultérieurement par ces botanistes, en même temps que plus de trente autres espèces de même provenance, dont je donnerai, de mon côté, une étude anatomique. Ces recherches feront suite à nos Mémoires déjà publiés dans les *Annales des Sciences naturelles* de 1911.

distance sur les rhizomes. Dans le *M. tuberosa*, ces tubercules ont des formes variées : les plus petits sont assez régulièrement fusiformes ; ailleurs, la tubérisation ayant lieu dès la base d'insertion de la racine, le tubercule épais et court est étroitement accolé au rhizome. Parfois enfin, la racine tubérisée présente plusieurs renflements distincts, séparés les uns des autres par des étranglements.

Chez le *M. rubrinervis*, les racines se tubérisent le plus souvent tout près de leur base, de sorte que les tubercules sont rattachés au rhizome par une sorte de pédicule plus ou moins épais, parfois très court. Aussi ces tubercules sont-ils tantôt fusiformes, tantôt cylindro-coniques.

Les particularités anatomiques qui distinguent ces deux *Medinilla* sont les suivantes :

1° La tige de *M. tuberosa* contient deux substances de réserve. C'est d'abord l'amidon, abondamment répandu dans l'écorce et la moelle, bien que les rhizomes, très ligneux, ne soient pas tubérisés. De plus, tout le parenchyme cortical, médullaire, libérien et périmédullaire est plus ou moins collenchymatoïde, c'est-à-dire formé de cellules à parois épaisses, de nature cellulosique. L'écorce surtout est à la fois amylifère et collenchymatoïde dans toutes les parties de la tige. Ces membranes épaisses semblent constituées par la cellulose de réserve de Reiss ou mannaso-cellulose de Schulza. Elles ne se colorent pas en bleu par le chlorure de zinc iodé ou par l'action successive de la solution iodo-iodurée et de l'acide sulfurique étendu ; de plus, elles résistent énergiquement aux acides, même à l'acide sulfurique concentré qui les gonfle et ne les dissout que très lentement.

Chez le *M. rubrinervis*, ces mêmes régions anatomiques de la tige sont parenchymateuses, et nullement collenchymatoïdes. Seuls, les rhizomes, quelque peu tubérisés, ont leur moelle étroite et leur écorce épaisse remplies d'amidon. En outre, il renferment du tanin localisé dans un appareil sécréteur spécial, comparable à celui de certains *Dichætanthera*, c'est-à-dire composé de deux réseaux de cellules tannifères, l'un libérien et l'autre périmédullaire, communiquant entre eux par l'intermédiaire des rayons secondaires du bois, également tannifères.

2° La feuille, dans ces deux *Medinilla*, offre un tissu aquifère très développé et formé, sous l'épiderme supérieur, de plusieurs rangs de larges cellules dont les plus profondément situées, qui sont aussi les plus grandes, ont leur membrane diversement épaissie et rigide.

3° Le mode de tubérisation des racines est le même dans les deux espèces. La moelle étroite et lignifiée n'y prend aucune part. L'écorce primaire s'épaissit un peu, mais ne représente qu'une faible partie de la masse charnue du tubercule. Celui-ci, presque entièrement d'origine secondaire, se constitue surtout par l'activité de l'assise génératrice libéro-ligneuse. Cette assise, dans la racine tubérisée, cesse ou à peu près de rejeter en dedans du bois secondaire, et produit, au contraire, en dehors un abondant méristème dans lequel ne se différencient bientôt plus que de petits et rares îlots criblés, lesquels finissent même par disparaître complètement dans les plus gros tuber-

cules. Dans ceux-ci la région libérienne est, par suite, représentée par une épaisse couche de parenchyme secondaire.

Dans le *M. tuberosa*, la zone profonde de cette couche secondaire du tubercule est amylifère; mais cet amidon se résorbe vite, car il paraît utilisé par la plante au fur et à mesure de sa formation. Aussi la majeure partie du parenchyme secondaire et toute l'écorce primaire du tubercule, chez cette espèce, se composent de grandes cellules claires, dont beaucoup ont leur membrane épaissie et rigide, comme celle de certains éléments du tissu aquifère de la feuille. D'ailleurs, les divers réactifs (solutions iodées, sudan, teinture d'orcanette, liqueur de Fehling) n'ont aucune action appréciable sur le contenu de ces larges cellules, qui, par suite, apparaissent elles-mêmes comme aquifères. Et comme elles forment, en définitive, la masse principale du tubercule, celui-ci semble être surtout un organe à réserve aqueuse.

Il en est de même pour la racine tubéreuse de *M. rubrinervis*. Celle-ci ne renferme pas d'amidon. Mais, de même que dans le rhizome, on y observe un appareil sécréteur à tanin dont la disposition est toutefois différente : il est constitué par des files rayonnantes de cellules tannifères du parenchyme secondaire, qui s'anastomosent en un réseau assez régulier; et les mailles de ce réseau sont occupées par de grandes cellules aquifères, à membrane épaissie et rigide, analogues à celles de l'espèce précédente. Sur les sections minces de gros tubercules, traitées par les solutions de bichromate de potassium ou de perchlorure de fer, ce réseau tannifère se distingue aisément par simple examen à la loupe.

En résumé, ces deux espèces nouvelles de *Medinilla* offrent de grandes analogies morphologiques et anatomiques, mais elles se différencient bien par la nature et la répartition particulière de certaines substances de réserve (cellulose, amidon et même tanin) accumulés dans les tissus de leur tige ou de leurs racines tubérisées. Celles-ci paraissent devoir être considérées comme des organes à réserve aqueuse.

Cette accumulation de réserves diverses, particulièrement dans des tubercules, rhizomes ou racines, qui sont, en somme, exceptionnels chez les plantes de cette famille, est sans doute le résultat de l'adaptation de certaines espèces à la vie épidendre.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude de la maladie des Ronds du Pin*. Note de M. **Maurice Mangin**, présentée par M. Louis Mangin.

Cette maladie sévit, comme on le sait, dans différentes régions en France et à l'étranger; elle serait due au développement d'un champignon parasite, le *Rhizina inflata* Schaeff., dont le mycélium, pénétrant dans les racines pour y végéter inter- et intracellulairement, tuerait l'écorce et la couche

cambiale et amènerait ainsi la mort des arbres. Sur ce point Hartig (1) est très affirmatif : « La maladie est provoquée par le développement du mycélium du *Rhizina inflata* ». M. Prillieux (2) l'est beaucoup moins : « La maladie paraît due à un champignon qu'on rencontre fréquemment dans les terrains sableux et dont on trouve le mycélium à l'intérieur des racines des Pins mourants ou morts ».

Quoi qu'il en soit, la maladie, fait généralement admis jusqu'ici, débute toujours autour d'un foyer allumé par des bûcherons ou des rôdeurs (2); elle se propage de proche en proche, dans le sol, concentriquement autour du point d'infection, un peu comme se manifestent les attaques du phylloxera, de l'*Armillariella mellea* et l'*Ungulina annosa*. Comme son nom l'indique, elle paraît exercer ses ravages surtout dans les pineraies, elle attaque principalement le Pin maritime, puis aussi le Pin sylvestre, soit en peuplements mélangés Pin sylvestre et Pin maritime (3), soit en peuplements purs (4). En Allemagne. Hartig a signalé l'apparition de la maladie sur *Abies pectinata*, *Tsuga Mertensiana Picea sitkaensis*, *Pseudotsuga Douglasii*, *Pinus Strobus* et *Larix europœa* (5). Enfin les Ronds du Pin ne se présenteraient jamais sur de bons sols, ni dans les peuplements où les résineux sont mélangés à des feuillus (6).

A la suite des incendies particulièrement violents de l'été dernier dans la forêt de Fontainebleau, j'avais constaté l'abondance des fructifications de *Rhizina inflata* dans les régions où les peuplements étaient absolument sains. Comme j'ai dû, en vue de l'estimation des Pins brûlés, parcourir, pour marquer les arbres à abattre et à vendre, plus de 500 hectares de pineraies ravagées par le feu, j'ai pu compléter ces observations; voici les constatations que j'ai faites au cours de ces opérations :

---

(1) R. Hartig, *Traité des maladies des arbres*, traduit par J. Gerschel et Henry, Paris 1893.

(2) Ed. Prillieux, *Maladies des plantes agricoles et des arbres fruitiers et forestiers*, Paris, 1897.

(3) J. Duchalais, *Maladie ronde des Pins maritimes*, Comité central agricole de Sologne 1893.

(4) De la Boulaye, *Mémoire sur la maladie ronde* (*Mém. de la Soc. d'Agric., Sciences, etc. d'Orléans*, 1879).

(5) R. Hartig, *Sitzungsberichte des botanischen Vereines in München*, Janvier 1891; *Botan. Centralblatt*, 1891.

(6) Ed. Prillieux, *Communication à la Société des Agriculteurs de France*, février 1880.

1° Les fructifications du *Rhizina inflata* ont été particulièrement abondantes dans certaines parcelles où tous les arbres étaient sains et bien venants, où jamais la maladie des Ronds du Pin n'a été signalée; dans les unes le peuplement était constitué par un mélange de Pin sylvestre et de Pin maritime (comme à la Croix du Grand-Veneur, parcelle C de 14ᵉ série et au Canton du Long-Boyau, coupon 27 de 21ᵉ série); dans les autres, le peuplement était formé par du Pin sylvestre pur et même par un mélange de Pin sylvestre et de Chêne pédonculé, sans qu'il y ait *jamais* eu de Pin maritime (comme au Canton des Ventes au Diable, parcelle K^4 de 5ᵉ série).

2° Je n'ai pour ainsi dire trouvé aucune fructification de *Rhizina inflata* dans certaines parcelles où, avant l'incendie, les ravages des Ronds avaient été si grands qu'il a fallu exploiter même des Pins Laricios greffés, très atteints (comme au Canton du Long-Boyau, parcelle D de 15ᵉ série).

3° Je crois que c'est une erreur d'interprétation d'attribuer une influence quelconque aux feux allumés par les bûcherons dans l'apparition et le développement des Ronds du Pin. J'ai étudié les nombreux Ronds qui ravagent les pineraies du sud-ouest de la forêt domaniale de Fontainebleau et je me suis rendu compte de la difficulté qu'on éprouve à reconnaître un Rond la première et même la seconde année de son existence. La maladie exerce ses ravages bien avant qu'on ne l'identifie et bien avant la présence des feux de bûcherons qui ne sont que la conséquence de l'exploitation des premiers arbres atteints.

Quant à l'abondance des fructifications de *Rhizina inflata* sur les emplacements de ces feux, elle n'est pas pour nous étonner : on sait depuis longtemps que le *Rhizina* paraît exiger, pour développer ses fructifications, certains éléments nutritifs, notamment ceux qu'apportent les cendres provenant de la combustion du bois (sels de potassium, etc.).

Il résulte des constatations précédentes : que le *Rhizina inflata* est un champignon commun partout dans les pineraies sur sol sableux, à Fontainebleau ;

Que la présence de ses appareils fructifères se manifeste de façon plus ou moins apparente suivant que son développement est plus ou moins favorisé au point de vue nutritif par les cendres des incendies ou des feux de bûcherons, quel que soit l'état du peuplement forestier ;

Que, dans ces conditions, il est difficile d'admettre que la maladie des Ronds du Pin soit causée par l'envahissement des racines des arbres par le mycélium du *Rhizina inflata* Schaeff. Cet envahissement se produit bien.

mais il est postérieur au dépérissement de l'arbre sous les attaques de la maladie des Ronds, dont la cause est encore inconnue.

PHYSIOLOGIE. — *Chaleur des gaz de la respiration.* Note de M. **Lecercle**, présentée par M. Bouchard.

Je me suis proposé de déterminer, au moyen d'une pile thermo-électrique, les calories contenues dans les gaz de la respiration. Le procédé me paraît utilisable en physiologie et en clinique.

Ma pile comprend 60 éléments cuivre-constantan bien isolés par des tubes de verre sertis dans un bouchon de liège qui les isole d'un cylindre métallique ouvert à ses deux extrémités. L'air circule autour des éléments. Les soudures paires qui reçoivent la chaleur sont noircies. Les soudures impaires sont vernies au caoutchouc. Les extrémités de la pile sont reliées à un galvanomètre apériodique gradué en microcoulombs et shunté au $\frac{1}{10}$. L'une des extrémités du cylindre étant appliquée contre la face et les narines étant fermées, on respire et l'on expire devant les soudures noircies placées à 4^{cm}, la bouche étant largement ouverte. Dans des expériences que j'ai faites sur des hommes de poids différents à l'état de repos, la déviation galvanométrique a varié de 200 à 250.

Pour transformer ces lectures galvanométriques en données calorimétriques, je me suis rapproché autant qu'on peut le faire artificiellement des conditions de la respiration.

Le cylindre contenant la pile était relié par un manchon en caoutchouc à un second cylindre de même diamètre (8^{cm}) fermé à une extrémité traversée pas un tube évasé du côté de la pile. Cet évasement joue le rôle de bouche ouverte.

Ce tube était réuni par un caoutchouc à un ballon contenant de l'eau chauffée par un bain-marie maintenu à diverses températures. Dans ce ballon, on insufflait, au moyen d'une poire de Richardson, de l'air qui se saturait d'humidité. Cet air, humide et chaud, après avoir abandonné dans un flacon l'eau entraînée, arrivait par le tube évasé contre les soudures noircies de la pile. Avant l'expérience, le tube évasé avait été traversé par un courant d'air humide et chaud et l'on n'avait relié les deux cylindres l'un à l'autre que lorsqu'un thermomètre placé dans le tube indiquait une température constante. L'air arrivait avec une vitesse à peu près semblable à celle de l'expiration. La poire a un volume de 35^{cm^3} et, en 1 minute, on fait 100 insufflations. C'est donc $3^l,5$ qui arrivent par minute à la pile. On conçoit le poids de ce volume d'air saturé d'humidité à diverses températures et, en prenant pour chaleur spécifique de cet air $0^o,3$, on peut établir le Tableau suivant :

Température de l'air.	Déviation du galvanomètre.	Calories grammes-minute.
54°	435	57
49	375	54
45	310	51
40	250	46
38	200	44
37	185	43
34	155	39
33	140	38
30	120	36

Pression extérieure........................ 760^{mm}
Température............................. 20°

La Table ou la courbe ainsi contruites, on peut les utiliser pour des déterminations calorimétriques. Ainsi à la déviation 250 de nos observations correspond 46 calories-grammes-minute, soit $2^{Cal},76$ kilog-heure. Si l'organisme produit 100 calories-kilog-heure, le rapport des deux nombres est 2,76 pour 100. Or les physiologistes admettent que la chaleur dégagée pour l'échauffement de l'air de la respiration est voisine de 2,5 pour 100 de la chaleur totale.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de l'anaphylaxie. Production immédiate du choc anaphylactique sans injection préalable d'antigène.* Note de MM. **J.-E Abelous** et **E. Bardier**, présentée par M. Bouchard.

Il paraît aujourd'hui établi que la toxogénine, qui se forme dans l'organisme à la suite de l'injection d'un antigène, s'élabore et se fixe dans le système nerveux. Nous avons déjà montré que la section des nerfs sciatiques ou l'hémisection transversale de la moelle épinière déterminent chez le lapin, quand les processus de dégénérescence nerveuse sont à leur maximum, une sensibilité telle, vis-à-vis de l'urohypotensine, que l'injection de doses non mortelles de cette substance entraîne des troubles très graves et même la mort à bref délai. Nos dernières expériences nous ont permis d'établir que la formation de la toxogénine est la conséquence de l'autolyse qui se produit dans les tissus nerveux.

1° L'extrait d'un cerveau de lapin normal soumis à l'autolyse pendant une huitaine de jours, injecté en petite quantité dans les veines d'un lapin, rend cet animal si sensible à l'urohypotensine que si, une demi-heure, 1 heure ou même 20 heures après, on injecte de l'urohypotensine à dose

non mortelle, la mort survient à très bref délai avec tous les symptômes de l'anaphylaxie aiguë.

2° Par contre, l'injection préalable d'un extrait de cerveau normal *non autolysé* ne rend pas le lapin plus sensible à l'urohypotensine. Les troubles sont légers et les animaux survivent.

3° Du foie de lapin soumis à l'autolyse fournit un extrait qui ne sensibilise pas les lapins. Les troubles sont légers.

4° L'extrait de muscles de lapins autolysés rend le lapin plus sensible à l'urohypotensine. Les troubles sont beaucoup plus graves que chez les lapins injectés préalablement avec l'extrait de foie. Mais les symptômes s'atténuent rapidement, et au bout d'une heure les animaux sont complètement rétablis.

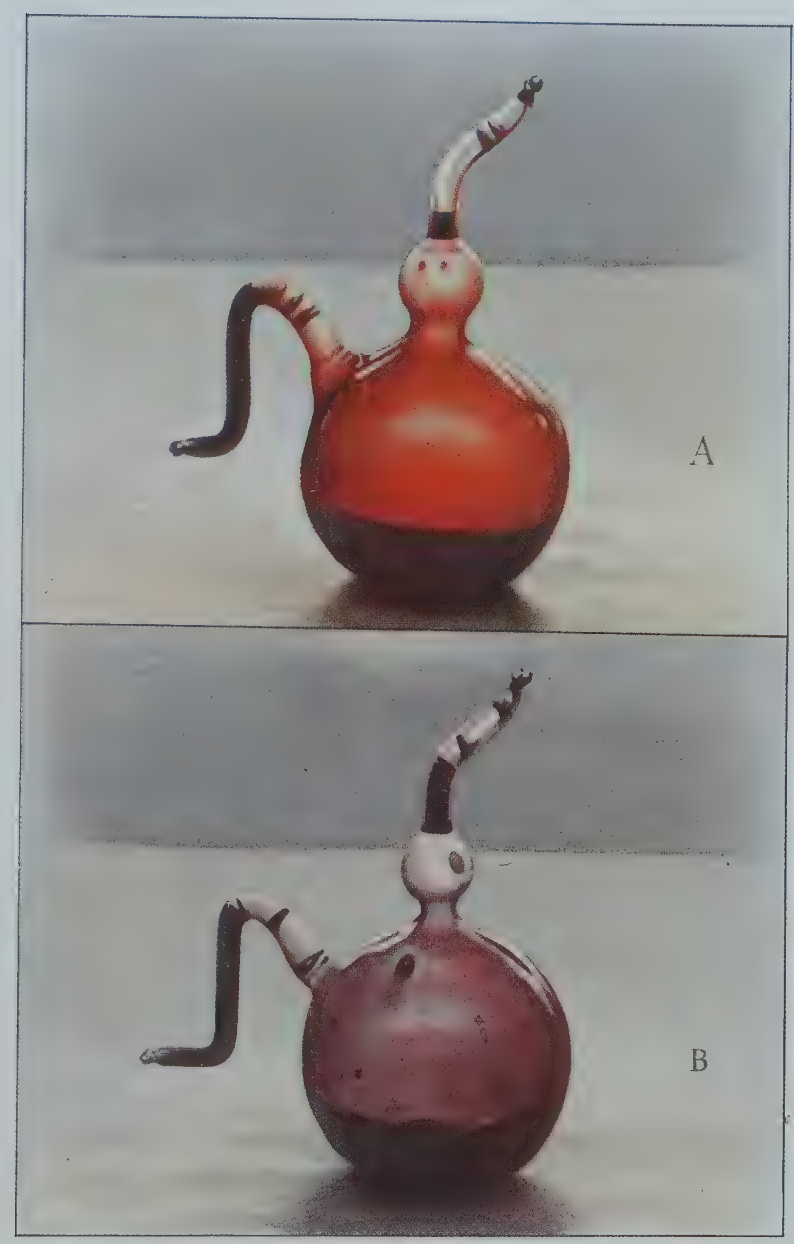
Il semble donc que la toxogénine s'élabore seulement dans le tissu nerveux puisque seul l'extrait de cerveau autolysé produit l'état anaphylactique. Les produits de l'autolyse nerveuse agissent donc comme une toxogénine, et dès lors l'anaphylaxie pourrait s'expliquer de la façon suivante :

Une première injection d'urohypotensine détermine une atteinte plus ou moins grave à l'intégrité des éléments nerveux. Un certain nombre de ceux-ci dégénèrent. Cette dégénérescence entraîne à sa suite une autolyse du tissu nerveux et ce sont les produits de cette autolyse qui, se fixant dans l'organisme, particulièrement dans les centres nerveux, constituent la substance que M. Ch. Richet a nommée *toxogénine*. Le reste s'explique sans peine : l'antigène injecté à nouveau se combine avec la toxogénine pour former l'apotoxine, facteur du choc anaphylactique.

MÉDECINE. — *L'anoxhémie des altitudes et son traitement par l'oxygénation hypodermique*. Note de M. **Raoul Bayeux**, présentée par M. E. Roux.

Dans l'espoir de pouvoir lutter efficacement contre les accidents, parfois redoutables, du *mal des altitudes* et contre les syncopes des aviateurs, au moyen des injections sous-cutanées d'oxygène, j'ai commencé, à l'observatoire, des recherches dont j'ai l'honneur de présenter à l'Académie les premiers résultats.

On sait que, par suite de la désoxygénation du sang, les téguments et spécialement les muqueuses prennent une teinte cyanotique lorsqu'on



IMP. GAUTHIER-VILLARS

A, Animal oxygéné. — B, Animal non oxygéné.

s'élève dans les hautes régions de l'atmosphère; on sait aussi que cette cyanose peut disparaître si l'on respire de l'oxygène en quantité suffisante. Mais cette quantité est, le plus souvent, considérable, et la durée de ses effets toujours fugace; ainsi, la vitesse du débit des inhalations peut atteindre jusqu'à 200^l et même 300^l à l'heure, et il est nécessaire de les prolonger longtemps pour rétablir l'hématose.

J'apporte ici la preuve visible que cette hématose, compromise par le séjour à la très haute altitude, peut être récupérée par l'administration hypodermique de très faibles quantités d'oxygène : cette preuve est constituée par les photographies en couleur de divers échantillons de sang que j'ai recueillis au cours de ma *huitième* ascension scientifique au mont Blanc en septembre 1911, grâce aux libéralités de la Société des Observatoires du mont Blanc et à l'obligeance de M. J. Vallot, directeur.

Nous avons fait, à cette époque, transporter à l'observatoire une douzaine de lapins que j'ai divisés en deux groupes; tous ces animaux ont séjourné 15 jours à 4370^m, mais les lapins du premier groupe ont reçu, chaque jour, la dernière semaine de leur séjour, une injection hypodermique de 100^{cm^3} d'oxygène.

Ces injections ont été rigoureusement dosées au moyen de mon *oxygénateur de précision* que M. Cailletet a présenté à l'Académie le 20 novembre 1911.

Tous ces lapins avaient donc subi 15 jours d'anoxhémie, mais six d'entre eux avaient été traités contre cette asphyxie par les injections hypodermiques d'oxygène, lorsque je recueillis leur sang carotidien. Les divers échantillons de sang furent descendus à Chamonix dans des ampoules de verre stérilisées et soudées à la lampe.

L'examen de ces ampoules me montra que la moitié d'entre elles renfermaient du sang noirâtre, et que les autres contenaient du sang pourpre. 4 jours après, cette différence persistait et je m'assurai que les ampoules à sang pourpre contenaient le sang des lapins qui avaient été oxygénés, au lieu que le sang noir provenait des lapins qui n'avaient subi aucune injection.

Je saignai un lapin neuf à Chamonix, et je vis que la couleur de son sang artériel était identique à celle du sang des lapins oxygénés au mont Blanc.

Nous fîmes alors, séance tenante, les photographies autochromes que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Ces photographies accusent nettement la différence de coloration entre

les sangs oxygénés et les autres, et je crois pouvoir émettre les propositions suivantes :

1° La photographie des couleurs démontre que le séjour à la haute altitude réduit l'oxyhémoglobine et détermine l'asphyxie;

2° L'insuffisance de l'hématose respiratoire peut être suppléée par l'oxygénation hypodermique qui rend au sang sa couleur normale;

3° La dose efficace à employer par la voie hypodermique est *très minime* en comparaison de celle que nécessite l'inhalation de ce gaz pour triompher de l'asphyxie.

ANATOMIE COMPARÉE. — *Étude anatomique sur la terminaison arétinienne du nerf optique dans la série des Vertébrés.* Note de M. **N.-A. Barbieri**, présentée par M. Edmond Perrier.

Chez les Vertébrés, le nerf optique se termine de trois manières différentes, constituant ainsi trois types bien distincts qui sont : Ier type ou type lapin; IIe type ou type chien; IIIe type ou type homme.

Ier Type, type lapin. — Chez les lapins, le nerf optique traverse la sclérotique et la choroïde et il se divise sur la rétine en deux branches (bandes optiques rétiniennes), l'une médiane supérieure et l'autre médiane inférieure. Les coupes séries (yeux fixés à l'acide osmique) verticales, ainsi que les coupes séries horizontales ont montré que tous les tubes nerveux du nerf optique ne changent pas leur diamètre primitif lorsqu'ils traversent la sclérotique pour s'épanouir seulement dans les deux bandes optiques rétiniennes. Après la section du nerf optique, les deux bandes rétiniennes s'atrophient progressivement jusqu'à disparaître (6 mois) tandis que la rétine ne présente pas des lésions anatomiques évidentes. Toute la rétine des lapins est soluble à chaud dans l'acide acétique excepté les deux bandes optiques rétiniennes, lesquelles y sont insolubles comme tout neuroplasma.

IIe Type, type chien. — A ce type appartiennent les yeux de plusieurs mammifères (souris, cobayes), les yeux des reptiles et les yeux des poissons.

Chez le chien, le nerf optique traverse, en grande partie, la sclérotique et il s'arrête à la base de la rétine (disque optique). Le disque optique est rond, il n'est pas recouvert par la rétine et, grâce à sa couleur blanche

porcelaine, il se distingue nettement de l'insertion circulaire de la rétine qui présente une couleur blanche de neige. Les coupes séries (fixation à l'acide osmique), soit verticales, soit horizontales, ont prouvé que les tubes du nerf optique (chien) gardent leur diamètre primitif même après avoir traversé la sclérotique. La rétine du chien est soluble à chaud dans l'acide acétique, mais le disque optique y est insoluble parce qu'il est formé par la terminaison du nerf optique.

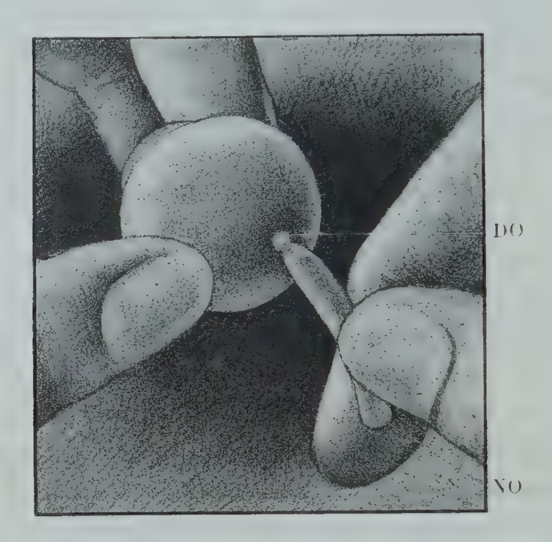
Chez les poissons, la sclérotique présente un trou au travers duquel passe le nerf optique avec sa membrane piale pour s'arrêter à la base de la rétine. Il est très facile chez les poissons (*Gadus morrhua*, *Gadus æglefinus*, *Cabillaud*), après avoir ouvert la dure-mère optique, de tirer le nerf optique avec toute la rétine. On constate alors que la rétine est complètement séparée de la terminaison semi-lunaire du nerf optique par un anneau noir qui représente l'insertion de la *lamina fusca*. La rétine de l'aiglefin est soluble dans l'eau distillée acidulée par quelques gouttes d'acide acétique, tandis que le nerf optique est insoluble dans l'acide acétique bouillant. La rétine des poissons est formée de deux feuillets, dont le feuillet interne n'a aucun rapport avec le nerf optique. On peut produire à l'aide de l'alcool la séparation de ces deux feuillets (absence de la *campanula*). Le nerf optique de plusieurs poissons (*Mullus barbatus*, *Zeus faber*, *Scomber scombrus*, *Rascasse*), depuis son origine jusqu'à sa terminaison semi-lunaire, est formé par une lame (nerf optique laminaire) repliée plusieurs fois sur elle-même et renfermée dans l'enveloppe cylindrique de la dure-mère. L'humeur vitrée des poissons (*Gadus morrhua*, *Scomber scombrus*) se laisse enlever tout entière mais compacte de la chambre postérieure des yeux. Si l'humeur vitrée est soumise alors à une source lumineuse, elle montre l'image renversée, laquelle est ensuite aperçue renversée à travers toute membrane translucide.

IIIe Type, type homme. — A ce type appartiennent les yeux de l'homme, des singes (*Troglodytes niger*, *Macacus cynomolgus*), du bœuf, du cheval, du porc et les yeux des invertébrés.

Chez l'homme (le singe, le cheval, le bœuf, etc.) la sclérotique présente une excavation plus ou moins profonde, dite *cavité sclérale*. Le fond de cette cavité est formé par une lame ronde qui a la même section du nerf optique. Cette lame, constituée par un tissu conjonctif translucide, est appelée *lame cornéale postérieure* ou *diaphragme optique*. La lame cornéale postérieure ne possède pas de lacunes, car elle peut garder le vide et,

soumise à une série de coupes verticales, elle ne présente pas le passage d'aucun tube nerveux [1].

Chez l'homme, le bœuf, et notamment chez le cheval, il est très facile de produire la désarticulation du nerf optique. A cet effet, il suffit d'ouvrir la



Œil de l'homme après la désarticulation du nerf optique.
DO, diaphragme optique. — NO, nerf optique.

dure-mère et de pratiquer sur le bord inférieur du nerf optique un mouvement de traction accompagné d'un mouvement de flexion. Dès que le nerf optique a été désarticulé de la cavité sclérale, l'œil soumis à une compression même exagérée ne laisse pas sortir à travers le diaphragme optique la moindre goutte d'humeur vitrée.

Si l'on expose l'œil, après la désarticulation du nerf optique, à une source lumineuse, on voit le jour à travers le diaphragme optique, et dans

---

(1) Barbieri, *La rétine ne contient pas les principes chimiques du nerf optique* (*Comptes rendus*, 20 mai 1912).

Méthode de fixation. — 1° Mettre les pièces pendant 10 jours dans un mélange d'acide osmique 1 pour 100 (95 parties) et bichromate de potassium 5 pour 100 (5 parties); 2° essuyer les pièces dans le buvard, lavage à l'eau et à l'alcool; 3° garder les pièces 2 heures dans l'alcool absolu et 24 heures dans le xylol; 4° placer les pièces dans de la paraffine à 36°, dissoute dans le xylol; 5° conserver les pièces 24 heures à l'étuve à 40° dans de la paraffine à 36°; 6° inclusion à la paraffine, section et montage des coupes dans du baume de Canada, après un court séjour dans le xylol.

Cette méthode ne réduit pas le diamètre primitif des pièces, ainsi que le diamètre primitif du nerf optique.

ce cas, au centre du diaphragme optique, on voit l'image claire et distincte.

Seulement un tout petit faisceau du nerf optique des oiseaux traverse la lame ovale, qui est formée d'un tissu conjonctif cartilagineux et se termine dans la production pectinée, sans contracter la moindre relation avec la rétine.

La rétine des mollusques (*Sepia officinalis*, *S. elegans*, *Loligo vulgaris*, *etc.*) est complètement détachée de la choroïde, la rétine des mollusques est translucide et renferme une humeur vitrée liquide. Cette humeur vitrée demeure liquide même après un séjour prolongé des yeux des mollusques dans l'alcool.

ZOOLOGIE. — *Sur la croissance de Canards soumis à quatre régimes alimentaires différents.* Note ([1]) de M. **A. Magnan**, présentée par M. Edmond Perrier.

F. Houssay ([2]), dans ses recherches relatives à l'influence du régime carné sur plusieurs générations de poules, a mis en évidence les résultats très nets qu'on obtient pour la vitesse de croissance et les modifications organiques que ce régime entraîne. Les différences qu'il a observées sont conformes à celles que nous a montrées l'étude et la comparaison d'oiseaux granivores et carnivores pris dans la Nature ([3]).

Nous avons voulu reprendre ces expériences sous une autre forme. Nous avons recherché l'influence de quatre régimes différents sur une même génération d'oiseaux. Nous avons choisi des canards de Rouen que nous avons adaptés aux quatre régimes suivants :

1° insectivore;
2° piscivore;
3° carnivore;
4° végétarien.

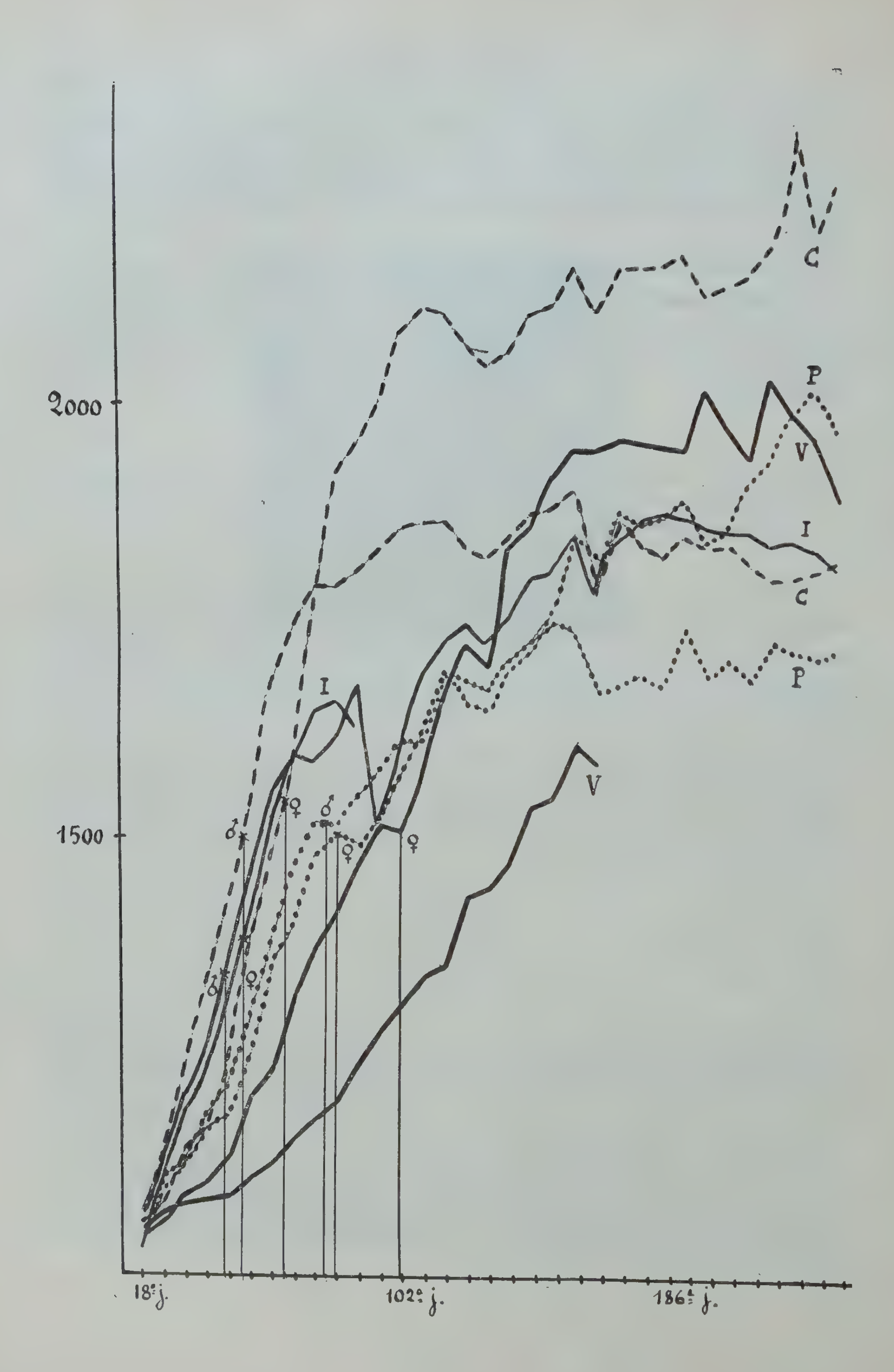
Les canards insectivores ont été nourris la plupart du temps avec des larves de mouches. L'hiver, nous leur avons donné des larves de chironomes pendant trois mois.

Les carnivores étaient nourris avec de la viande de bœuf.

([1]) Présentée dans la séance du 28 mai 1912.

([2]) F. Houssay, *Variations expérimentales. Études sur six générations de poules carnivores* (*Arch. de Zool. exp. et gén.*, 4e série, t. VI, 1907).

([3]) A. Magnan, *Le tube digestif et le régime alimentaire des Oiseaux* (*Coll. de Morph. dyn.*, n° 3, Paris, Hermann, 1911).


2000
1500
18e j.
102e j.
186e j.
C
C
P
P
V
V
I
I

Aux Piscivores, nous avons donné des poissons d'eau douce entiers.

Enfin les Végétariens se nourrissaient d'une pâtée faite de farine de maïs, de pain trempé, de feuilles de choux et de salade hachées, de pommes de terre cuites et écrasées.

Nos Canards ont été mis en expérience 8 jours après leur éclosion. Nous avons estimé que c'était une condition essentielle pour obtenir des résultats probants. Ces Canards appartenaient à la même couvée.

De suite ils ont été mis à leur régime sans cane conductrice. Aux jeunes Piscivores, nous donnions de petits alevins. Après quelques tentatives suivies d'échecs, la présente expérience a été commencée le 8 mai 1911 avec 20 jeunes Canards, 5 par régimes. Au bout de 3 à 4 semaines, il y eut de nombreuses morts. Celles-ci paraissent tenir aux difficultés générales d'élevage de jeunes Canards sans mère et le régime n'y semble jouer aucun rôle net comme le montre le Tableau suivant :

	Jours vécus.			
Piscivores	29	34	47	
Carnivores	30	42	125	
Insectivores	31	39	41	88
Végétariens	38	48	48	165

Au bout de 24 semaines, il ne nous restait plus que 6 Canards que nous avons pu conserver pendant 1 an.

Voici les résultats relatifs à l'influence du régime alimentaire sur la vitesse de croissance de ces Oiseaux. Ces animaux ont été pesés régulièrement tous les 8 jours. Nous avons arrêté l'expérience le 14 mai 1912. Pour mieux saisir les résultats nous allons employer la forme graphique.

Portons en abscisses les temps comptés en semaines et en ordonnées les poids correspondants des animaux. Nous avons les courbes de croissance relatives à chacun d'eux. Il saute aux yeux que ce sont les Carnivores (C) qui ont crû le plus vite de tous les Canards. Puis viennent les Insectivores (I), les Piscivores (P) et enfin les Végétariens (V).

Il est de plus à remarquer que les Carnivores et les Végétariens sont devenus plus gros que les Piscivores et les Insectivores qui paraissent avoir été comme frappés d'un arrêt de croissance.

Ces courbes ont toutes un point d'inflexion principal dont l'intérêt a été signalé par F. Houssay. Nous avons cherché sur nos graphiques à grande échelle à déterminer avec précision ce point sur chaque courbe. Voici exprimées en jours de vie les dates de ces points d'inflexion :

	Mâles.	Femelles.
Insectivores.........	44e jour	51e jour
Carnivores..........	51e »	64e »
Piscivores	78e »	81e »
Végétariens.........	»	102e »

HISTOLOGIE. — *Sur la structure de la cellule de Deiters.* Note de M. E. **Vasticar**, présentée par M. Henneguy.

La structure du segment supérieur de la cellule de Deiters n'est pas facile à préciser, de nombreuses granulations pigmentaires créant, dans la zone inférieure notamment, un milieu complètement opaque qui trouble l'observation. La plupart des auteurs sont cependant d'accord pour reconnaître dans cette région une certaine organisation fibrillaire. Elle proviendrait de l'épanouissement de l'extrémité supérieure du filament de soutien de la cellule de soutènement, auquel ils donnent le nom de filament *principal* par opposition avec le filament *accessoire*, plus long et plus grêle, qui se séparerait du premier pour se terminer par une cuticule découpée en forme de phalange. Pour ces auteurs, le cône de fibrilles ainsi formé aboutirait à une plaque épaisse circonscrivant l'extrémité inférieure de la cellule acoustique.

Je constate bien l'épanouissement en fibrilles de ce filament, mais le mode de terminaison de ces fibrilles me paraît tout autre. Je les vois se terminer sur la partie inférieure d'un corps particulier qui n'est pas une plaque, mais une masse arrondie que les reproductions photographiques ci-contre montrent sous deux de ses aspects.

Sur la photographie (*fig.* 1) le segment granuleux de la Deiters (*s. g. D.*, *fig.* 2) a été sectionné de haut en bas. La zone sombre (*z. s.*, *fig.* 2) représente cette section. La lame du microtome a mis à découvert, à la partie inférieure, un corps ovoïde piriforme, opaque (*c. ov.*, *fig.* 2). Son pôle inférieur est arrondi. Son pôle supérieur, plus évidé, se termine par un prolongement conique. Son diamètre transversal mesure environ $0^{mm},0076$, chiffre sensiblement égal à celui du noyau de la cellule acoustique choisi comme élément de comparaison. La longueur de son grand axe est de $0^{mm},013$ environ, c'est-à-dire à peu près le double du diamètre de ce même noyau. Le corps ovoïde paraît constitué par une membrane homogène très finement granuleuse. Elle est plus faiblement teintée par les colorants que la masse granuleuse pigmentaire de la cellule; mais par suite de son opacité,

cette partie de la cellule paraît au contraire plus colorée. En son centre se trouve un point beaucoup plus visible, à contour très indécis et de grosseur variable dont je vais donner plus loin la signification. De son pôle inférieur se détachent un certain nombre de fibrilles qui se groupent vers le bas, pour former, dans le voisinage du noyau de la cellule de soutènement, un faisceau central unique assez robuste qui se poursuit jusqu'à la membrane basilaire (*f. c.*, *fig.* 2). Son pôle supérieur donne naissance à un filament se terminant sur une phalange (*f. s.*, *fig.* 2). Le corps ovoïde est entièrement

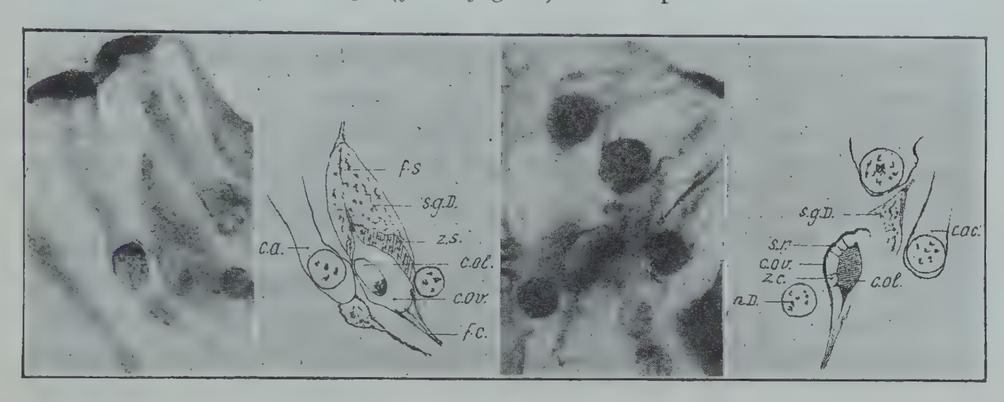


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 1. — Photographie : coupe horizontale passant par l'axe du limaçon d'un lapin âgé de 5 mois. Gr. 1110 diam.

Fig. 2. — Dessin explicatif de la figure 1 : *s. g. D.*, segment granuleux pigmentaire de la cellule de Deiters; *z. s.*, tranche de section de cette substance; *c. ov.*, corps ovoïde; *f. c.*, filament de soutien central; *f. s.*, filament supérieur; *c. ol.*, corps olivaire vu par transparence; *c. a.*, cellule acoustique.

Fig. 3. — Photographie : coupe horizontale périphérique du limaçon d'un lapin âgé de 4 mois. Gr. 1110 diam.

Fig. 4. — Dessin explicatif de la figure 3 : *c. ol.*, corps olivaire; *c. ov.*, membrane d'enveloppe du corps ovoïde; *z. c.*, zone claire; *s. r.* stries rayonnées; *s. g. D.*, partie supérieure du segment granuleux pigmentaire d'une cellule de Deiters; *n. D.*, noyau d'une cellule de Deiters; *c. ac.*, cellule acoustique.

recouvert par la masse de protoplasma granuleux pigmentaire de la cellule de Deiters (*s. g. D.*, *fig.* 2), qui lui constitue un revêtement d'une certaine épaisseur, sauf à la partie supérieure de son bord axial où sa surface reste nue. En cet endroit, la surface du corps ovoïde qui est en rapport de voisinage avec l'extrémité profonde de la cellule acoustique est aplatie. Elle apparaît sous l'aspect d'un champ ovalaire légèrement hexagonal sur des coupes longitudinales de l'organe de Corti où on l'aperçoit de face.

La photographie (*fig.* 3) montre une coupe du corps ovoïde. Il est creux.

Sa cavité est occupée par un corps olivaire en forme de grain d'orge (*c. ol.*, *fig.* 4). L'hématoxyline à l'alun de chrome lui donne, après fixation à l'acide osmique, une coloration brun rouge assez intense. Sur cette photographie le corps olivaire est visible en entier, le corps ovoïde ayant été sectionné par son milieu. Son petit diamètre mesure $0^{mm},0038$; il est moitié moindre que celui du noyau de la cellule auditive qui est de $0^{mm},0076$ en moyenne. La longueur de son grand axe est de $0^{mm},0076$, c'est-à-dire égal au diamètre de ce noyau. Les deux pôles sont légèrement arrondis. Le pôle inférieur offre de petites surfaces très colorées desquelles se détachent des prolongements fibrillaires qui se poursuivent vers le bas, dans la direction du filament de soutien du corps ovoïde. C'est ce pôle inférieur qui est vu par transparence sur la photographie (*fig.* 1) sous l'aspect d'un point plus vivement teinté et à contour peu net. Le pôle supérieur laisse voir un point très coloré. Le corps olivaire est entièrement compris dans l'intérieur de la coque du corps ovoïde. Cette coque est formée par une membrane très mince, légèrement mamelonnée, et dont la tranche de section est très colorée (*c. ov.*, *fig.* 4). Entre ce mince revêtement extérieur et le corps olivaire proprement dit existe une zone plus claire (*z. c.*, *fig.* 4). Elle est d'une épaisseur notable qui équivaut à la moitié du petit diamètre du corps olivaire. Sa coloration est faible. Des stries rayonnées plus colorées traversent cette zone, unissant la paroi interne de l'enveloppe à la surface du corps olivaire (*s. r.*, *fig.* 4). Leur jonction au corps olivaire se fait au sommet de petits cônes paraissant être des aspérités de la surface de ce corps. Du côté axial, la zone claire paraît faire défaut et le corps olivaire semble appliqué directement contre son enveloppe, ou en être tout au plus très faiblement distant, comme on peut s'en rendre compte sur les deux photographies (*fig.* 1 et 3), notamment sur cette dernière, ainsi que sur la figure 4 (*c. ol.*), où l'on voit son extrémité supérieure venir au contact de la surface interne de l'enveloppe, qui offre une surface plane en cet endroit.

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Propriétés et composition chimique de l'argent colloïdal électrique précipité de ses solutions par les électrolytes.* Note de M. G. **Rebière**, présentée par M. Dastre.

Les solutions d'argent colloïdal préparées par la méthode de Bredig sont chimiquement constituées, ainsi que je l'ai précédemment établi

(*Comptes rendus*, t. 148, p. 354) par des granules insolubles, considérées *a priori* comme de l'argent et un liquide intermicellaire contenant en solution des proportions variables d'un composé d'argent, vraisemblablement un oxyde.

Pour compléter cette première notion, il est nécessaire d'étudier séparément la composition chimique de chacun des constituants de ces colloïdes : granules ultra-microscopiques et liquide intermicellaire.

Je ne m'occuperai ici, pour le moment, que des granules colloïdaux d'argent, en me plaçant d'ailleurs dans le cas particulier où la séparation de ces granules est obtenue au moyen de leur précipitation par les électrolytes. J'ai préparé les solutions colloïdales d'argent dont je me suis servi, avec de l'eau très pure, privée d'acide carbonique, dont la conductivité électrique était comprise, suivant les cas, entre 3.10^{-6} et $2,5.10^{-6}$. La couleur de ces solutions variait du brun foncé au vert clair, en passant par le brun rouge et le vert olive. La conductivité électrique atteignait pour l'une d'elles 35.10^{-6} et ne descendait pas pour les autres au-dessous de 7.10^{-6}. Le liquide intermicellaire, séparé des granules, soit par ultrafiltration à travers un sac de collodion, soit par filtration sur papier après traitement du colloïde par un électrolyte, contenait une quantité d'un composé d'argent dissous, allant pour quelques-unes jusqu'à 30 pour 100 de l'argent total.

Voici la technique que j'ai suivie pour obtenir l'argent colloïdal précipité :

1^l d'argent colloïdal est additionné de 10^{cm^3} d'une solution à 5 pour 100 de nitrate de baryum ou de nitrate de calcium. Le mélange est centrifugé et le liquide clair soigneusement décanté. Le culot, délayé dans l'eau distillée pure froide, est de nouveau séparé par centrifugation. Le lavage est répété jusqu'à ce que dans le liquide limpide on ne décèle plus ni baryum, ni calcium, selon que l'un ou l'autre des nitrates de ces métaux a été choisi comme électrolyte précipitant. Le culot est alors délayé dans l'alcool absolu, décanté dans un vase à précipitation, séparé de l'alcool, lavé à l'éther, recueilli dans une petite capsule en verre d'Iéna, desséché tout d'abord à l'air libre, puis finalement sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant.

Le précipité argentique ainsi obtenu possède les propriétés suivantes :

Poudre noire, quelquefois légèrement mordorée, anhydre, ne prenant pas par le frottement l'éclat métallique.

Traitée par l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorure d'argent et un résidu insoluble d'argent métallique. Abandonnée à l'air libre, elle absorbe lentement l'acide carbonique. Chauffée dans une atmosphère de gaz inerte (azote), elle se décompose en argent et en oxygène. L'oxygène a été caractérisé par sa réaction sur une solution

alcaline de pyrogallol, qu'un dispositif spécial permettait d'introduire, indemne de tout contact avec l'air, dans le ballon où se faisait la réaction.

L'ensemble de ces propriétés montre que l'argent colloïdal électrique, précipité de ses solutions par les électrolytes, n'est pas de l'argent pur, mais qu'il est constitué soit par un mélange d'argent et d'oxyde d'argent, soit par un oxyde d'argent. Il faut recourir à l'analyse pour décider laquelle de ces deux opinions est fondée.

A cet effet, le dosage de l'argent contenu dans les précipités d'argent colloïdal a été fait par calcination dans une capsule de platine, d'un poids donné de substance et pesée ultérieure du résidu d'argent. La réaction a lieu à basse température, au-dessous du rouge naissant.

Voici les résultats d'une analyse :

Argent colloïdal précipité.................	$0^g,165$
Argent après calcination..................	$0^g,1605$

(Le titrage électrolytique de ce résidu d'argent a donné $0^g,1605$, ce qui en atteste la pureté.)

Si l'on suppose que le précipité d'argent colloïdal est constitué par un mélange d'argent et d'oxyde d'argent (Ag^2O contenant 93,1 pour 100 Ag), on peut déduire des chiffres précédents la composition du précipité. En effet, x et y étant respectivement les quantités d'argent et d'oxyde d'argent contenues dans le poids de substance mis en expérience, on a, en exprimant les poids en milligrammes,

$$x + y = 165,$$

$$x + \frac{93,1}{100} y = 160,5,$$

d'où

$$x = 99,8 \qquad \text{et} \qquad y = 65,2.$$

Si l'on suppose au contraire que les précipités d'argent colloïdal sont constitués par un oxyde d'argent, hypothèse possible, les propriétés chimiques des corps étudiés étant de tous points parallèles à celles de l'oxyde argenteux Ag^4O (96,4 pour 100 Ag) décrit par Wœhler, la comparaison entre la teneur en argent déterminée expérimentalement et celle que donne le calcul pour Ag^4O, fournira des données utiles sur la composition de ces précipités.

Cette comparaison est faite dans le Tableau ci-après pour 7 échantillons d'argent colloïdal, isolés de 7 solutions différentes (le volume de solution mis en œuvre n'a jamais été inférieur à 1^l).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Argent colloïdal en expérience	g 0,165	g 0,164	g 0,413	g 0,395	g 0,413	g 0,1685	g 0,0995
Argent métallique après calcination	0,1605	0,157	0,4025	0,3765	0,402	0,1605	0,0975
Argent calculé pour Ag^4O	0,159	0,157	0,398	0,380	0,398	0,164	0,0959

Les résultats expérimentaux sont tous très voisins des nombres théoriques, toutefois ils en diffèrent trop soit par excès, soit par différence, pour qu'il soit possible d'admettre que l'argent colloïdal électrique précipité de ses solutions par les électrolytes est un corps défini.

S'il se rapproche beaucoup, par sa composition chimique et ses propriétés, de l'oxyde argenteux Ag^4O, avec lequel on serait tenté de l'identifier, il ne faut pas oublier que l'existence de cet oxyde est contestée par plusieurs auteurs, Muthmann et von der Pfordten en particulier, qui le considèrent comme un mélange.

Conclusions. — 1° L'argent colloïdal préparé par pulvérisation électrique dans l'eau pure et précipité par les électrolytes doit donc être considéré comme un mélange, en proportions variables, d'argent et d'oxyde d'argent; 2° le rapport de ces deux corps est vraisemblablement en relation avec les conditions de la préparation (voltage, intensité du courant, température, etc.) et l'oxyde peut être, pour une faible partie, fixé par adsorption sur les granules colloïdaux.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Saccharification de l'empois d'amidon par l'eau oxygénée seule ou en présence des amylases végétales et animales.* Note de M. C. **Gerber**, présentée par M. Guignard.

A. H^2O^2 seul. — L'eau oxygénée est un puissant agent d'hydrolyse de l'empois d'amidon. Celui-ci se liquéfie sous l'action de $\frac{1}{30}$ à $\frac{1}{10}$ de perhydrol Merck neutre à 100^{vol}; le liquide, transparent, incolore, qui surmonte un faible dépôt blanc, contient :

a. Un sucre dont l'osazone, peu soluble à froid dans l'eau, très soluble à chaud dans le même véhicule, soluble dans l'alcool méthylique, se présente en cristaux groupés en oursins (maltose);

b. Des dextrines précipitables par l'alcool.

Cette hydrolyse dans laquelle l'eau oxygénée se comporte comme un catalyseur, est suivie, pour des doses élevées de H^2O^2, d'une oxydation du

maltose accompagnée d'ailleurs d'une décomposition de l'eau oxygénée avec dégagement de bulles d'oxygène; aussi le pouvoir réducteur de l'empois diminue-t-il au bout d'un certain temps pour de fortes doses de H^2O^2; il croît, au contraire, avec le temps pour des doses moyennes et surtout faibles de cet agent.

Voici quelques lois de cette saccharification :

1° L'hydrolyse de l'empois d'amidon par l'eau oxygénée se rapproche beaucoup plus de la saccharification diastasique que de celle obtenue par les acides puisqu'elle aboutit, comme la première, au maltose et non, comme la seconde, au glucose;

2° Elle est d'autant plus rapide, pour une même dose, que la température est plus élevée. C'est ainsi qu'il a fallu, dans une expérience, 312 heures à 20°, 15 heures à 40° et moins de 2 heures à 80°, à $0^{cm^3},08$ de perhydrol pour faire apparaître, dans 10^{cm^3} d'empois d'amidon de riz à 5 pour 100, le même pouvoir réducteur;

3° Elle se poursuit sans oxydation et sans décomposition d'eau oxygénée pendant un laps de temps d'autant plus long que la température est plus basse. C'est ainsi qu'en présence de $1^{cm^3},28$ de perhydrol, une partie du maltose formé aux dépens de 10^{cm^3} d'empois d'amidon de riz à 5 pour 100 est déjà oxydée au bout de 2 heures à 80° et de 15 heures à 40°. Alors que ce maltose n'a subi aucune altération au bout de 312 heures, à 20°.

B. H^2O^2 ET AMYLASES. — L'hydrolyse de l'amidon provoquée par les doses faibles d'eau oxygénée est négligeable dans le laps de temps (quelques heures) nécessaire pour l'étude, à 40°, de l'action de ce composé sur les saccharifications diastasiques.

Cette action est très différente suivant l'amylase employée :

1° *Amylase du Figuier* (*Ficus carica* L.). — L'eau oxygénée employée à doses faibles est un puissant retardateur de la saccharification de l'empois d'amidon par l'amylase du Figuier. Il a suffi, en effet, dans une de nos expériences, d'ajouter à de l'empois d'amidon de riz à 5 pour 100 : $\frac{1}{8000}$ de perhydrol pour abaisser le rendement en maltose au quart de ce qu'il est en l'absence de ce composé et $\frac{4}{1000}$ pour le faire tomber au onzième.

2° *Amylase du Mûrier à papier* (*Broussonetia papyrifera* L.). — L'eau oxygénée est indifférente dans les limites de concentration précédente, vis-à-vis de la saccha-fication par l'amylase du Mûrier à papier, et il faut atteindre la proportion de $\frac{40}{1000}$ de perhydrol pour constater une diminution des deux tiers dans le rendement en maltose.

3° *Amylase de la trypsine Merck*. — Elle est enfin légèrement accélératrice à doses très faibles et légèrement retardatrice à doses faibles vis-à-vis de la saccharification par l'amylase de la trypsine. Il nous a fallu en effet $10^{cm^3},7$ d'empois en absence

d'eau oygénée, $9^{cm^3},8$ en présence de $\frac{1}{1000}$ de perhydrol et 17^{cm^3} en présence de $\frac{40}{1000}$ de ce composé pour réduire 10^{cm^3} de liqueur de Fehling ferrocyanurée après action à 40° pendant 4 heures de $\frac{1}{1000}$ de trypsine. Les rendements en maltose rapportés à celui obtenu sans H^2O^2 sont donc respectivement 1 ; 1,1 ; 0,63.

A quoi attribuer cette différence d'effet si marquée de doses faibles d'eau oxygénée sur la saccharification de l'empois d'amidon par les diverses amylases? A une différence dans la résistance de ces diastases à ce composé.

Dans une de nos expériences, en effet, $1^{cm^3},9$ de perhydrol ajouté directement à 1 litre de suc diastasique a suffi pour faire disparaître tout pouvoir amylolytique dans le cas de l'amylase du Figuier, bien qu'on ait pris soin d'éliminer H^2O^2 avant d'ajouter le suc à l'empois d'amidon, alors que cette dose atténuait à peine le pouvoir amylolytique des solutions de Mûrier à papier et de trypsine Merck.

GÉOLOGIE. — *Sur la géologie du sud de Madagascar.* Note (¹) de M. J. Giraud, présentée par M. A. Lacroix.

La partie méridionale de Madagascar, au sud du parallèle de Fianarantsoa, est constituée par un noyau central de terrains cristallophylliens entouré de couches sédimentaires.

Les terrains cristallophylliens comprennent des gneiss variés (gneiss micacés aplitiques très développés, grenatifères, amphiboliques, pyroxéniques, graphitiques, à magnétite) avec rares bancs de cipolins et de quartzites, traversés par de très nombreux filons de quartz et de pegmatites. Les micaschistes, s'ils existent, sont très localisés. Les roches granitiques ne sont représentées que par les pegmatites; les granites francs semblent excessivement rares. Les pegmatites se présentent généralement en filons pouvant atteindre 10^m d'épaisseur et sont formées par des éléments assez gros, parmi lesquels l'amazonite et la tourmaline sont fréquentes; parfois elles constituent des masses importantes de plusieurs kilomètres de largeur et affectent alors une allure granitoïde. Les innombrables filons de quartz paraissent généralement stériles.

Parmi les éléments accessoires des roches cristallophylliennes, il convient de citer l'or et la monazite, minéral dont l'abondance a été signalée déjà dans le bassin de Mananjary. L'or paraît à peu près exclusivement localisé,

(¹) Présentée dans la séance du 28 mai 1912.

dans le sud de Madagascar, dans les gneiss basiques, amphiboliques ou pyroxéniques. La monazite se trouve, en quantité variable, dans la plupart des sables des rivières qui drainent le sud du massif central.

Le massif cristallophyllien constitue un *horst*, partout limité par des failles et complètement séparé de la mer, à l'Ouest et au Sud, par des terrains sédimentaires effondrés. Sur la côte orientale, le massif cristallin arrive jusqu'à la mer; mais, là encore, existe une grande faille rectiligne, déjà signalée par plusieurs auteurs. Des failles secondaires, au voisinage de la bordure, font reparaître les gneiss au milieu des terrains sédimentaires effondrés. La direction normale moyenne des terrains cristallophylliens est NN ou N-NE; les déviations, très localisées, ne dépassent pas le N-NO et le NE. Les couches plongent, en général, fortement à l'Ouest, mais il existe quelques anticlinaux et synclinaux très serrés, dont les axes ont la direction générale des couches.

A l'Ouest, une série de failles sensiblement parallèles à la faille-limite abaisse successivement les terrains sédimentaires. L'une des plus importantes est celle de la rivière Sakondry qui, sur une très grande longueur, est jalonnée par des andésilabradorites. Au Sud, dans la région d'Andrahomanana, le régime des failles est plus complexe; des failles, sensiblement Nord-Sud, font buter des compartiments différents contre la faille-limite dirigée Sud-Est.

Dans la partie occidentale, de Ranohira jusqu'au sud de Benenitre, les gneiss supportent la puissante formation détritique avec conglomérats à gros blocs attribuée par les auteurs qui se sont occupés de cette région au Permien ou au Trias. J'ai pu délimiter l'extension des couches à charbon dépendant de cette formation et que le capitaine Colcanap a découvertes près de Benenitre. Les affleurements de charbon de la région de Benenitre sont compris dans une bande assez étroite, ne dépassant pas 3^{km} à 4^{km} de largeur, limitée à l'Ouest et à l'Est par des failles qui la font buter contre le gneiss, mais qui s'étend au Nord jusque dans la région de Ranohira et se continue au sud de l'Onilahy, vers Soamanonga et au delà. Les mêmes couches doivent se retrouver sous les sédiments de la chaîne de l'Isalo. Les conglomérats à petits galets de quartz qui existent à différents niveaux de la série permotriasique, notamment au sud d'Ampanihy, présentent parfois des traces d'or.

Dans l'extrême Sud, ces formations détritiques continentales manquent. Dans la région d'Andrahomanana, les gneiss supportent des grès et des calcaires, paraissant identiques à ceux du Faux-Cap, qui renferment des

Foraminifères; M. Douvillé a reconnu notamment, parmi les échantillons que je lui ai communiqués, des Amphistégines, ce qui permet de les supposer éocènes ou même miocènes et de les rapprocher provisoirement des calcaires aquitaniens décrits dans le Nord par M. Lemoine. Les rhyolites du volcan antandroy sont contemporaines de ces formations qu'elles traversent et dans lesquelles on trouve des projections volcaniques englobées.

A l'ouest de la chaîne de l'Isalo apparaissent successivement les couches jurassiques, crétacées et tertiaires effondrées par failles. Dans les calcaires éocènes que j'ai recueillis près de Tuléar, M. Douvillé a reconnu des Nummulites (*N. atacicus*) qui n'avaient pas encore été signalées dans le Sud.

Des mouvements assez récents ont eu lieu dans l'extrême Sud où l'on observe des restes de plages soulevées avec nombreuses coquilles marines, jusqu'à 50^{m} et 60^{m} d'altitude, notamment vers Andrahomanana.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur des traces de grands Quadrupèdes dans le Permien inférieur de l'Hérault.* Note de M. **A. Delage**, présentée par M. R. Zeiller.

En étudiant les schistes à *Walchia* (schistes de Lodève), j'ai découvert sur une de leurs grandes dalles des empreintes singulières et que je ne m'attendais point à rencontrer dans ce milieu. J'ai remarqué qu'elles n'étaient pas disséminées sans ordre sur toute la surface de la dalle, mais qu'au contraire, orientées dans le même sens, elles y formaient une piste, large d'environ 3^{m}, qui la traversait, pour se continuer manifestement sous les autres dalles, dans la profondeur de l'assise schisteuse.

Certes, les empreintes en question n'ont plus aujourd'hui leur fraîcheur première ; mais, si elles ne sont pas aussi nettes qu'on pourrait le souhaiter, elles le sont encore assez pour qu'on ne puisse pas se méprendre sur leur origine. Ce sont des empreintes de pieds qui, à en juger par leurs dimensions, étaient ceux d'animaux de grande taille et dont la piste, laissée sur la dalle permienne, atteste le passage en cet endroit précis et peut-être le même jour.

Toutes les empreintes sont pareilles, en ce sens qu'on ne peut pas dire qu'il y en a des petites et des grandes, ni qu'elles ne se rapportent pas à des animaux de même espèce. Leur largeur, prise au niveau des doigts, est à très peu près constante et oscille autour de 15^{cm}. Ce qu'il y a en elles de plus apparent, ce sont les doigts, auxquels on peut même dire

qu'elles sont généralement réduites, avec plus ou moins de la partie antérieure de la plante du pied.

Les doigts, véritables orteils, gros, courts, bien séparés, sont au nombre de cinq. Grâce à leur disposition, on reconnaît aisément, dans les empreintes, des pieds droits et des pieds gauches. Quant à y distinguer des pieds de devant et des pieds de derrière, je ne dis pas que ce soit impossible, mais je n'y suis pas encore parvenu.

En annonçant cette découverte à l'Académie, je ferai remarquer que ces précieux vestiges sont, à ma connaissance du moins, les traces des plus anciens grands Quadrupèdes qu'on ait jusqu'à ce jour signalés en France.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur deux genres nouveaux de Fusulinidés de l'Asie orientale, intéressants au point de vue phylogénique.* Note de **M. J. Deprat**, présentée par M. H. Douvillé.

Poursuivant mes recherches sur les Fusulinidés du Carboniférien et du Permien de l'Asie orientale, je viens de trouver deux genres nouveaux, très intéressants par la liaison qu'ils établissent entre d'autres genres de Fusulinidés. J'en ai fait de nombreuses préparations orientées, dont les photographies seront prochainement publiées.

I. *Palæofusulina.* — Je donnerai à un de ces genres nouveaux le nom de *Palæofusulina*; ses caractéristiques sont les suivantes : coquille petite, presque globulaire, longue de $3^{mm},5$ au plus, dont les rapports des axes sont normalement 1,2 : 1 ; 5 tours au plus, enroulement de rapidité moyenne; structure des parois de la coquille offrant les poutrelles du genre *Fusulina* s. str. ; cloisons méridiennes *faiblement plissées dans la partie médiane et seulement ondulées dans le plan méridien ;* les plis sont très réguliers et cette régularité s'affirme, dans les sections tangentielles qui montrent un réseau maillé ; vers les extrémités de l'ellipsoïde les cloisons s'anastomosent comme dans les Fusulines s. str.; *ouverture buccale réduite à une perforation médiane très nette, très restreinte.*

Au premier coup d'œil, on voit en examinant une préparation de cette espèce qu'elle s'écarte nettement du genre *Fusulina* s. str., avec qui pourtant elle offre une parenté indéniable, mais la perforation buccale presque circulaire, les cloisons presque planes dans la partie médiane, rapprochent beaucoup ce genre de *Fusulinella ;* d'autre part, elle s'écarte pourtant de ce

dernier genre par sa forme ellipsoïdale au lieu d'être lenticulaire, par le plissement faible mais régulier des cloisons dans la partie médiane, compliqué vers les pôles comme dans les vraies Fusulines.

Je suis ainsi amené à considérer ce nouveau genre comme intermédiaire entre *Fusulinella* et *Fusulina* et cette appréciation paraît bien justifiée parce que, si l'on y observe la bouche des Fusulinelles, on y trouve des cloisons plissées, non dans deux directions rectangulaires comme dans *Fusulina*, mais bien uniquement dans le plan méridien : en réalité nous assistons à une première modification de la cloison plane des Fusulinelles qui se gondolent dans le plan méridien; la cloison de mon nouveau genre marque une étape très nette dans la transformation de la cloison de *Fusulinella* en cloison de *Fusulina*.

J'ajouterai une considération intéressante, c'est que ce nouveau genre, qui constitue un chaînon si net entre *Fusulinella* et *Fusulina*, apparaît dans le Dinantien, dans des calcaires noirs qui renferment à la montagne de l'Éléphant, près Haïphong, une faune que M. Mansuy étudie actuellement et qu'il considère comme très étroitement apparentée à celle de Visé. Ainsi aux considérations purement phylogénétiques vient s'ajouter ce fait très significatif que *Palæofusulina* existe dans le Carboniférien inférieur, *avant l'apparition de Fusulina* s. str. qui en dérive, tandis qu'elle-même dérive de *Fusulinella ;* dans les gisements de Lang-Nac (Tonkin) et du Minh-Cam (Nord-Annam) où je l'ai découverte moi-même, elle est toujours accompagnée de Fusulinelles, tandis que *Fusulina* n'y existe *jamais*, ce dernier genre se développant au contraire puissamment dans les énormes masses calcaires qui existent au-dessus.

II. *Neofusulinella*. — J'ai trouvé dans les calcaires rapportés de Bam-Na-Mat (entre Sam-Neua et Luang-Prabang), par M. Mansuy, un autre Fusulinidé constituant indiscutablement un genre nouveau. Au premier aspect on serait tenté d'y voir une Schwagérine, mais une section longitudinale montre immédiatement qu'il en diffère par la présence *d'une seule ouverture buccale*. La coquille est allongée, avec le rapport 1,8 : 1, atteignant $2^{mm},5$ de grand axe, 5 tours au plus, cloisons *planes* et rapprochées, *ouverture buccale unique*, loge initiale petite.

Dans ce genre, la section transversale rappelle tout à fait une section de Fusulinelle, mais la section longitudinale en diffère complètement par son allongement suivant l'axe d'enroulement, caractère qui la sépare de *Fusulinella*, tandis que l'ouverture unique la sépare de *Schwagerina*. Malgré le

grand nombre de caractères génériques qui la rapprochent de *Fusulinella*, l'allongement oblige à faire de cette forme un genre nouveau auquel convient l'appellation de *Neofusulinella*. En effet il se trouve dans les calcaires permiens à *Doliolina lepida*. Je le considère comme une modification dans le temps d'un rameau détaché du genre *Fusulinella* s. str. ayant évolué parallèlement à la branche qui lui a donné naissance, puisqu'il y a encore des Fusulinelles dans le Permien supérieur; j'en possède beaucoup d'exemples.

La séparation entre *Fusulinella* et *Schwagerina* s'est faite au début du Moscovien. J'ai fait connaître en effet une Schwagérine ([1]) incontestablement moscovienne qui rappelle du reste intimement le genre *Neofusulinella*, mais possède des ouvertures multiples et peut être considérée comme une Fusulinelle, allongée légèrement suivant l'axe d'enroulement et à multiples ouvertures. On peut donc résumer la question ainsi : au début du Moscovien le genre *Fusulinella* s. str. donne naissance au rameau *Schwagerina* en transformant la forme lenticulaire en ellipsoïde et en multipliant ses ouvertures; plus tard il donne naissance au genre *Neofusulinella* en s'allongeant encore, mais en conservant une ouverture unique. D'autre part, nous avons vu plus haut que *Fusulinella* donne pendant le Dinantien un autre rameau, *Palæofusulina*, type ancestral de *Fusulina* s. str.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Changements hydrographiques produits par les volcans de la chaîne des Puys. Les lacs de barrage disparus.* Note de M. **Ph. Glangeaud**, présentée par M. Pierre Termier.

L'édification de la chaîne des Puys, bien qu'ayant apporté des changements topographiques considérables dans la région séparant la Sioule de la Limagne, changements qui se traduisirent par l'*addition d'un nouveau relief*, ne changea pas sensiblement le tracé des anciens cours d'eau, qui forment aujourd'hui un *réseau hydrographique fossile*, en partie souterrain.

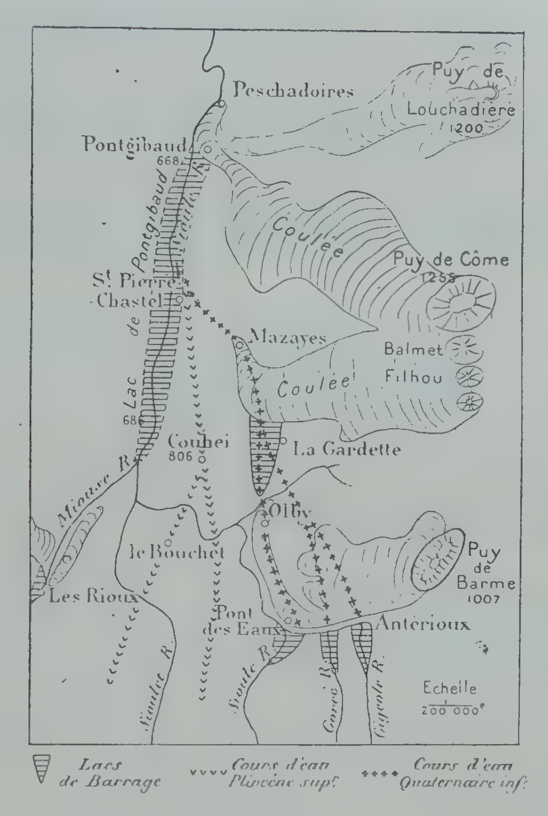
Les modifications hydrographiques les plus importantes eurent lieu dans le bassin de la Sioule. Cette rivière longe la base de la chaîne des Puys à l'Ouest et draine le flanc nord du massif du Mont-Dore avec ses affluents : la Miouse, le Sioulot, la Gorce, la Gigeole, etc. Tous ces cours

---

([1]) *Étude des Fusulinidés de Chine et d'Indo-Chine*, p. 1, dans le Volume I des *Mémoires du Service géologique d'Indo-Chine*, fasc. 3, p. 1-76, 9 planches (dont l'impression s'achève). On y trouvera la description de 33 espèces de Fusulines, Schwagérines, Doliolines et Néoschwagérines, dont 13 nouvelles.

d'eau furent barrés en maints endroits, ainsi que leurs vallées, par des coulées de lave issues des Puys, qui donnèrent ainsi naissance à six lacs de barrage ayant complètement disparu aujourd'hui.

On observe les traces d'un cours d'eau *Pliocène moyen*, jalonné par les alluvions sous-basaltiques du Mont-Dore, de Saint-Pierre-Roche, du Bouchet, Couhei et Saint-Pierre-Chastel.



Carte au 200 000e.

Au *Pliocène supérieur*, des coulées basaltiques issues du Mont-Dore s'étendirent à l'Est et en contre-bas de Couhei en donnant naissance à des planèzes dans lesquelles s'enfonça peu à peu une nouvelle vallée S.-N. prenant naissance au lac de Servières, et qui constitua la Sioule de cette époque.

1° Au *Quartenaire inférieur*, cette vallée, de direction S.-N. et en forme de gorge était creusée au niveau d'Olby, Fung, Mazayes et Pontgibaud. Une première série de coulées issues des Puys Balmet et Filhon vinrent alors la barrer sur 2^{km} de long et 40^{m}

de haut entre la Gardette et Mazayès et déterminèrent en amont la formation d'un lac qui s'étendait jusqu'à Olby. Ce barrage avait été reconnu par Montlosier.

Mais, contrairement à tous les autres barrages volcaniques d'Auvergne, il fut à peine entouré par la Sioule dont le cours fut détourné à l'Ouest, à partir d'Olby, vraisemblablement par suite de *capture* par un affluent latéral de la Miouse.

Il y eut aussi capture et *renversement du cours* du ruisseau de Ceyssat et d'une partie des eaux souterraines de la coulée de Balmet-Filhon, entre la Gardette et Olby.

L'ancien lac de la Gardette, occupé par l'étang de Fung, eut son fond remblayé sur plus de 10^m de haut en amont de la digue lavique; il constitue aujourd'hui une *vallée morte*.

2° Trois autres lacs de barrage prirent naissance postérieurement, lors de l'émission des coulées de Puy de Barme, qui formèrent un rempart élevé au travers des vallées de la Sioule, de la Gorce et de la Gigeole. Le cours sud-nord de ces rivières, au droit d'Antérioux et de Pont-des-Eaux, fut transformé en un cours est-ouest, mais ici les rivières se frayèrent une nouvelle voie à la limite du front des coulées et du territoire encaissant.

3° Un cinquième lac, de durée également éphémère, fut formé par le barrage de la vallée de la Miouse par une des coulées du Puy de Bonson, en face du château de Rioux : coulée qui fut ensuite sectionnée par la Miouse et constitue aujourd'hui un escarpement de 20^m au-dessus de cette rivière.

4° Plus en aval, la Sioule fut endiguée au moins à trois reprises, entre Pontgibaud et Peschadoires, par les *coulées successives* de basalte et de labradorite des Puys de Côme et de Louchadière, qui offrent à Peschadoires le caractère curieux d'avoir été entaillées par la rivière et *emboîtées* les unes dans les autres.

Le barrage de Pontgibaud s'étendit à travers la vallée de la Sioule, sur environ 60^m de haut et 2^{km} de long.

Les eaux s'accumulèrent en amont de ce barrage en constituant un lac de près de 8^{km} de long (lac de Pontgibaud) que ses émissaires ne tardèrent pas à remblayer jusqu'à la partie supérieure de la digue par des apports de matériaux en grande partie volcaniques.

Ce lac fut *le plus grand lac volcanique quaternaire* de l'Auvergne. Sa superficie atteignait sensiblement celle du lac de Saint-Point (Doubs); elle était trois fois plus grande que celle du lac de Gérardmer et sept fois plus considérable que celle des lacs d'Aydat et du Chambon.

L'emplacement de ce lac est aujourd'hui décelé par la plaine alluviale de débordement qui s'étend en amont de Pontgibaud, dans laquelle la Sioule n'offre qu'une pente infime (0,0005 par mètre sur 7^{km}), tandis qu'elle est 42 fois plus forte (0,021 par mètre sur 3^{km}) en aval (chiffres obligeamment relevés par M. Poisson, ingénieur des Ponts et Chaussées).

Cette *rupture de pente* est due au barrage volcanique qui a déterminé en

amont la formation d'une vallée à fond plat peu encaissée, tandis qu'en aval la vallée est restée une gorge resserrée parcourue par la Sioule torrentielle.

Une autre conséquence du remplissage de la vallée de la Sioule a trait aux coulées de la chaîne miocène supérieure de la Sioule qui, au début du Quaternaire, étaient *suspendues* à 150^m au-dessus de la vallée et qui, aujourd'hui, ne culminent plus cette vallée que de 90^m.

5° En dehors des lacs précités, les barrages des diverses vallées, par les coulées de la chaîne des Puys, donnèrent naissance à 18 autres lacs dont il ne reste plus aujourd'hui que deux (lacs d'Aydat et de la Cassière).

A 4 heures et quart, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

L'Académie procède à la nomination d'une Commission chargée d'examiner une pétition présentée par les Correspondants nationaux :

MM. **Poincaré** et **Picard**, pour les Sciences mathématiques; MM. **Perrier** et **Dastre**, pour les Sciences physiques; MM. **Alfred Picard** et **Cailletet**, pour la Section des Académiciens libres, réunissent la majorité des suffrages.

La Commission se composera de ces Membres élus et du Bureau de l'Académie.

La séance est levée à 6 heures.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 28 MAI 1912.

Institut de France. Académie des Sciences. *Bulletin du* COMITÉ INTERNATIONAL PERMANENT *pour l'exécution photographique de la Carte du Ciel;* t. VII, 1er fascicule. Paris, Gauthier-Villars, 1912.

Ministère de l'Instruction publique et des Beaux-Arts. *Caisse des Recherches scientifiques, année* 1911. *Rapport annuel adressé au Président de la République française*, par M. ALFRED PICARD, Membre de l'Institut. Melun, Imprimerie administrative, 1912; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Bref och skrifvelser af och til Carl von Linné, med understöd af svenska Staten utgifna af Upsala Universitet; första afdelingen, del VI : *Bref till och från svenska enskilda personer : E-Hallman;* utgifna och med upplysande noter försedda, af TH.-M. FRIES. Stockholm, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Ph. van Tieghem.)

Traité des variations de la colonne vertébrale de l'homme et de leur signification au point de vue de l'Anthropologie zoologique, par M. A.-F. LE DOUBLE; 120 dessins et schémas dans le texte, dont 26 par M. L.-H. FARABEUF et 94 par M. LOUIS DANTY-COLLAS. Paris, Vigot frères, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. Edmond Perrier.)

Les Velus, contribution à l'étude des variations par excès du système pileux de l'homme, par A.-F. LE DOUBLE et FRANÇOIS HOUSSAY; 250 figures dans le texte, dont 115 par M. LOUIS DANTY-COLLAS et 9 planches hors texte. Paris, Vigot frères, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. E. Perrier.)

Trois Doyens de la Faculté des Sciences de Grenoble, par W. KILIAN, Correspondant de l'Institut; avec un Appendice comprenant la *Liste bibliographique des travaux d'Émile Gueymard.* Grenoble, Allier frères, 1912; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Le sporophyte et le gamétophyte du Végétal. Le soma et le germen de l'Insecte, par CHARLES JANET (fasc. 30). Limoges, Ducourtieux et Gout, 1912; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Annales de l'Institut océanographique (Fondation Albert Ier, Prince de Monaco), publiées sous la direction de M. L. JOUBIN; Tome IV, fasc. II : *Bancs et récifs de Coraux* (Madrépores), par L. JOUBIN; texte et carte. — Fasc. III : *Les Ripple-Marks*, par CH. EPRY. — Fasc. IV : *Puissance de transport des courants d'eau et des courants d'air*, par L. SUDRY. Paris, Masson et Cie, 1912; 3 fasc. et un étui in-4°.

Halley's Comet, by CROMMELIN and D. SMART. (*Memoirs of the British astronomical Association;* t. XIX, part I : *Report of the section for the observation of Comet's.*) Londres, 1912; 1 fasc. in-8°.

Bericht über das Erdbeben in den Alpen vom 13 *Juli* 1910, von JOSEF SCHORN; mit 4 Kartenskizzen. (*Mitteilungen der Erdbeben-Kommission der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien;* nouvelle série, n° XLII.) Vienne, 1911; 1 fasc. in-8°.

Annual Report of the director Kodaikanal and Madras Observatories, for 1911. Madras, Imprimerie du Gouvernement, 1912; 1 fasc. in-4°.

Kodaikanal Observatory. Bulletin, n° XXV : List of prominences observed between 1911 january 1 and 1911 june 30, by J. EVERSHED. S. l., 1911; 1 fasc. in-4°.

University of Pennsylvania. *Sixth annual Report of the Henry Phipps Institute, for the study, treatment and prevention of tuberbulosis.* Philadelphie, 1912, 1 vol. in-8°.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 3 JUIN 1912.

L'accroissement des dimensions des navires, par L.-E. BERTIN, Membre de l'Institut. (Note publiée dans la *Revue générale des Sciences;* 23e année, n° 10, 30 mai 1912, p. 382-389.) Paris, Armand Colin; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Observatoire national astronomique, chronométrique et météorologique de Besançon. *XXIIIe Bulletin chronométrique*, année 1910-1911, publié par M. A. LEBEUF, Directeur de l'Observatoire. Besançon, J. Millot et Cie, 1912; 1 fasc. in-4°. (Présenté par M. Baillaud.)

Beretning om den anden skandinaviske Matematikerkongress i Kjöbenhavn 1911, udgiven af NIELS NIELSEN. (Présenté par M. Darboux.)

Traité de Métallographie, par FÉLIX ROBIN. Préface de M. F. OSMOND. Paris, A. Hermann et fils, 1912; 1 vol. in-8°. (Présenté par M. H. Le Chatelier.)

Statistique générale de la France. *Bulletin du Conseil supérieur de Statistique*, publié par le Ministère du Travail et de la Prévoyance sociale; n° 11. *Compte rendu des Sessions de* 1908 *et* 1912. Paris, Imprimerie nationale, 1912; 1 fasc. in-8°.

Annales de la Faculté des Sciences de Marseille; t. XVIII, fasc. 1-13, t. XX, et Supplément du Tome XX. Paris, Hermann et fils; Marseille, P. Ruat, 1909-1912; 13 fasc. et 2 vol. in-4°.

Matériaux pour la Carte géologique de la Suisse : Les nappes de recouvrement des Alpes occidentales et les territoires environnants. Essai de carte structurale, par ÉMILE ARGAND, 1902-1911; Carte spéciale n° 64, avec 3 planches de profils. — *Stühlingen*, publié par F. SCHLACH, terminé en 1909; Carte spéciale, n° 144, et texte explicatif. Zurich, 1912; 5 feuilles de divers formats, et 1 fasc. in-8°.

Archives des Sciences biologiques, publiées par l'Institut impérial de Médecine expérimentale à Saint-Pétersbourg; t. XVII, n° 1. Saint-Pétersbourg, 1912; 1 fasc. in-4°.

The Journal of the Royal astronomical Society of Canada; t. VI, n° 1, january-february, 1912. Toronto; 1 fasc. in-8°.

ERRATA.

(Séance du 20 mai 1912.)

Note de M. *G. Sagnac*, Mesure directe des différences de phase dans un interféromètre à faisceaux inverses. Application à l'étude optique des argentures transparentes :

Page 1346, ligne 7 en remontant, *au lieu de* se déplaçant, *lire* se déplaçaient.
Même page, ligne 3 en remontant, *au lieu de* faisceaux, *lire* faisceaux inverses.
Page 1348, ligne 13, *au lieu de* la pointe, *lire* le pointé.